Beiträge zur Prüfung
des
Nernstschen Wärmetheorems

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Kurt Hiller
aus Leisnig i. Sa.

Referent:
Professor Dr. phil. A. Eucken

Korreferent:
Professor Dr. phil. E. Waetzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1929

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1930

Die Abschnitte der Arbeit sind inhaltlich in die folgenden Veröffentlichungen aufgenommen:

Abschnitt A:

ZS. f. phys. Chemie Abt. B Bd. 4 Heft 1/2 S. 142. 1929. Eucken und Hiller:

„Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffes in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme[1])."

ZS. f. phys. Chemie Abt. B Bd. 4 Heft 1/2 S. 158. 1929. Clusius und Hiller:

„Die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffes in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande[1])."

Abschnitt B:

ZS. f. phys. Chemie Abt. B (erscheint demnächst). Clusius, Hiller und Vaughen:

„Über die spezifischen Wärmen des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs von 10° aufwärts."

---

[1]) Siehe auch Seite 28, Fußnote 26.

Inhalt.

Seite

Einleitung.

1. Ziel der Arbeit 1
2. Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten 3
3. Statistische Formeln der chemischen Konstanten 5

A. Nachweis der Existenz der beiden Wasserstoffmodifikationen

Berichtigung.

Seite 10 Zeile 7 muß es heißen:

$$e^{-2x} \cdot \frac{3 + 7 \cdot e^{-10x} + \cdots}{1 + 5 \cdot e^{-6x} + \cdots} \quad \text{statt:} \quad e^{-2x} \cdot \frac{3 + 7 \cdot e^{-10}x + \cdots}{1 + 5 \cdot e^{-6}x + \cdots}$$

Seite 36 Fußnote:

$4{,}66\,{}^0/_{00}$ statt: $4{,}66\,{}^0/_0$.

Lebenslauf Zeile 8:

Ostern statt: Osten.

Die Abschnitte der Arbeit sind inhaltlich in die folgenden Veröffentlichungen aufgenommen:

Abschnitt A:

ZS. f. phys. Chemie Abt. B Bd. 4 Heft 1/2 S. 142. 1929. Eucken und Hiller:

„Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffes in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme [1])."

ZS. f. phys. Chemie Abt. B Bd. 4 Heft 1/2 S. 158. 1929. Clusius und Hiller:

„Die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffes in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande [1])."

Abschnitt B:

ZS. f. phys. Chemie Abt. B (erscheint demnächst). Clusius, Hiller und Vaughen:

„Über die spezifischen Wärmen des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs von 10° aufwärts."

---

[1]) Siehe auch Seite 28, Fußnote 26.

Inhalt.

Seite

Einleitung.
1. Ziel der Arbeit 1
2. Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten 3
3. Statistische Formeln der chemischen Konstanten 5

A. Nachweis der Existenz der beiden Wasserstoffmodifikationen.
1. Theoretisches 8
2. Versuchsanordnung.
a) Das Meßgefäß und sein Einbau 14
b) Elektrische Heizvorrichtung 16
c) Temperaturmessung 18
d) Sonstige apparative Vorrichtungen 19
3. Ergebnisse.
a) Genauigkeit 22
b) Zahlenwerte 24
4. Besprechung der Ergebnisse 28

B. Chemische Konstante und Dampfdruckkonstante des Stickoxyduls.
1 Einleitung 30
2. Messung der spezifischen Wärmen.
a) Versuchsanordnung.
α) Kalorimeter und dessen Einbau 30
β) Elektrische Heizvorrichtung 33
γ) Temperaturmessung 33
δ) Gasreinigung 34
b) Ergebnisse.
α) Genauigkeit 35
β) Zahlenwerte 37
c) Besprechung der Ergebnisse 39
3. Berechnung der Dampfdruckkonstanten.
a) Methode der Berechnung 41
b) Zahlenwerte 45
c) Besprechung des Ergebnisses 45

Zusammenfassung 47

Verzeichnis der benutzten Formelzeichen.

C	Wärmekapazität
c_v	Spezifische Wärme bei konstantem Volumen
c_p	" " " " Druck
c_r	Rotationswärme
Δ	Differenzenzeichen
f_v	Freie Energie bei konstantem Volumen
g	Quantengewicht
γ	Molenbruch
h	Plancksches elementares Wirkungsquantum
i	Wärmeinhalt (Enthalpie)
I	Trägheitsmoment (I_1, I_2, I_3 Hauptträgheitsmomente)
J_k	Integrationskonstante des Massenwirkungsgesetzes
j_k	Chemische Konstante
j_p	Dampfdruckkonstante
k	Bolzmannsche Konstante
K_p	Konstante des Massenwirkungsgesetzes
l	Verdampfungswärme
l_0	Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt
M	Molekulargewicht
n	Laufzahl
N	Zahl der Molekeln
N_L	Loschmidtsche Zahl
Ω	Ohm (Widerstand)
p	Druck
$\Phi = s - \frac{i}{T}$	Thermodynamisches Potential
q	Wärmetönung einer Reaktion
q_0	Wärmetönung einer Reaktion bei $T = 0$
R	Allgemeine Gaskonstante
S	Symmetriezahl
s	Entropie
$\sum$	Summation
$^*\sum$	Summation im Sinne einer Reaktionsgleichung
T	absolute Temperatur
Θ	charakteristische Temperatur
z	Zahl der verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des Atoms im schwachen Magnetfelde
Z	Zustandssumme
ln	natürlicher Logarithmus
log	dekadischer Logarithmus.

Einleitung.

1. Ziel der Arbeit.

Die Möglichkeit einer theoretischen Vorausberechnung von Gleichgewichtszuständen bei homogenen und heterogenen Gasreaktionen ist bekanntlich gegeben durch das Massenwirkungsgesetz. Da dieses aus thermodynamischen Beziehungen differentialer Natur nur durch eine Integration abgeleitet werden kann, so geht in die Endgleichung desselben eine Konstante J_k ein, die zunächst nur für jede Reaktion durch Messung eines bestimmten Gleichgewichtszustandes empirisch bestimmt werden kann. Denn auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik läßt sich nur aussagen, daß sich die Konstante J_k additiv[1]) aus gewissen individuellen Konstanten der einzelnen Reaktionsteilnehmer, den sogenannten chemischen Konstanten j_k zusammensetzt, es fehlt aber eine Beziehung zur Berechnung dieser einzelnen Konstanten. Diese letztere wurde gegeben durch Anwendung des Theorems von Nernst.

Es hatte sich nun gezeigt, daß man in vielen Fällen in Widerspruch mit Erfahrungswerten gerät, wenn man das Massenwirkungsgesetz mit den so errechneten J_k auswertet und die erhaltenen Resultate mit den ersteren vergleicht. Die Ursache konnte, falls bei Messungen und Auswertung keine wesentlichen Fehler unterlaufen waren, nur in einer Ungültigkeit oder besser gesagt, in einer beschränkten Gültigkeit des Theorems liegen. Um dies zu prüfen, ist besonders durch A. Eucken und dessen Mitarbeitern alles vorhandene Material kritisch geprüft und

[1]) Im Sinne von S. 3.

neues durch sorgfältige Messungen der Prüfung zugängig gemacht worden.

In der Arbeit: „Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase“ kommen Eucken und Fried[2]) bei Berücksichtigung von Ergebnissen einer Abhandlung von Eucken, Karwat und Fried: „Die Konstante i der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bei mehratomigen Molekeln“[3]) zu einer Anzahl wichtiger Erkenntnisse. Hiervon ist für das Ziel der vorliegenden Arbeit von besonderer Bedeutung, daß hauptsächlich bei den Reaktionen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, eine nicht zu erklärende Diskrepanz zwischen ${}^{*}\sum j_k$[4]) und J_k auftritt. Eucken bemerkt, daß bei allen diesen Reaktionen die Unstimmigkeiten wesentlich gemildert bzw. zum Verschwinden gebracht werden können, wenn man der Konstanten j_k des Wasserstoffs einen um ca. $0{,}3 = \sim \log 2$ größeren Wert erteilt, was erklärt werden muß durch eine „Nullpunktsentropie“ des festen Wasserstoffes.

Das Auftreten dieser Nullpunktsentropie konnte damals statistisch noch nicht gedeutet werden. Erst neuerdings, nachdem von Dennison[5]) auf Grund von quantenmechanischen Betrachtungen das Vorhandensein zweier Wasserstoffmodifikationen gefordert wurde, konnte diese Nullpunktsentropie als Mischungsentropie der beiden Komponenten theoretisch erklärt werden.

Deshalb wurde es in Teil A dieser Arbeit zunächst unternommen, den experimentellen Nachweis für die Realität der beiden Wasserstoffmodifikationen zu erbringen.

Im Teil B wird die Dampfdruck-Konstante des N_2O bestimmt und mit der statistisch berechneten chemischen Konstanten desselben verglichen[6]).

---

[2]) ZS. f. Physik **29**, 36, 1924.

[3]) ZS. f. Physik **29**, 1, 1924.

[4]) Erklärung des Zeichens ${}^{*}\sum$ siehe S. 3.

[5]) Dennison, Proc. Royal Soc. London A. **115**, 483, 1927.

[6]) Die Resultate sollen für eine z. Z. im Gange befindliche größere Arbeit von Prof. A. Eucken verwendet werden.

2. Chemische Konstanten und Dampfdruck-Konstanten.

Die thermodynamisch abzuleitende Gleichung für das Massenwirkungsgesetz lautet:

$$\left.\begin{aligned}\log K_p = -\frac{q_0}{4.573\,T} + \frac{\log T}{1.986}\,{}^*\!\sum_g c_{p0} \\ + \frac{1}{4{,}573}\left({}^*\!\sum_g \Phi_s + {}^*\!\sum_c \Phi_{\text{cond}}\right) + J_k.\end{aligned}\right| \quad (1)$$

Darin bedeutet q_0 die Wärmetönung der Reaktion beim abs. Nullpunkt, c_{p0} den temperaturunabhängigen Anteil der Molwärme der beteiligten Gase, die Größe Φ eine Abkürzung des Ausdruckes

$$s - \frac{i}{T} = \int_0^T \frac{i\,dT}{T^2} \text{ mit } i = \int_0^T c_p\,dT, \quad s = \int_0^T \frac{c_p}{T}\,dT.$$

Der Index s bezieht sich auf den Anteil der intramolekularen Schwingungen bei mehratomigen Molekülen. ${}^*\!\sum$ bedeutet eine algebraische Summation, derart, daß die Summanden für die Komponenten der linken Seite der Reaktionsgleichung positiv, für die der rechten Seite negativ einzusetzen sind; dabei bedeutet Index g Summation über alle allein als Gase vorhandenen Reaktionsteilnehmer, Index c Summation über alle Bodenkörper, gleichgültig, welchen Dampfdruck sie besitzen.

Aus der Ableitung dieser Gleichung [7]) ergibt sich, daß sich die Konstante J_k schreiben läßt:

$$J_k = \frac{1}{4{,}573}\left[{}^*\!\sum_g (s_0' - c_{p0}) + {}^*\!\sum_c s_{02}\right]. \quad (1\,a)$$

Beide Gleichungen gelten allgemein für heterogene und homogene Gasreaktionen, bei letzteren fallen alle Summen mit Index c weg.

Die Glieder der ersten Summe in (1 a) hängen nur von Eigenschaften des betreffenden Gases ab [8]). Man bezeichnet sie als wahre chemische Konstanten:

---

[7]) Vgl. z. B. Müller-Pouillet III 1. Hälfte, 1926, S. 636 ff. u. 792; Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik 1930, S. 279 ff. u. 308 ff.

[8]) s_0' bedeutet die sogenannte Nullpunktsentropie des Gases, obwohl hier von einer eigentlichen Nullpunktsentropie nicht gesprochen werden

$$j_k = \frac{s_0' - c_{p0}}{4{,}573}. \tag{2}$$

In homogenen Gasreaktionen ist also die Gleichgewichtskonstante J_k gleich der *Summe der einzelnen wahren chemischen Konstanten.

Für die einzelnen Reaktionsteilnehmer folgt im Falle des Gleichgewichtes derselben mit ihrem Kondensat aus einer Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \log p = &-\frac{l_0}{4{,}573\,T} + \frac{c_{p0}}{1{,}986}\log T \\ &+ \frac{1}{4{,}573}(\Phi_s' - \Phi_{\text{cond}}) + \frac{s_0' - c_{p0}}{4{,}573} - \frac{s_{02}}{4{,}573}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hierin bedeuten: p den Druck des Gases, l_0 die Verdampfungswärme bei $T = 0^0$, die übrigen Größen haben dieselbe Bedeutung wie auf S. 3. Die letzten beiden Glieder bezeichnet man als Dampfdruckkonstante j_p:

$$j_p = \frac{s_0' - c_{p0}}{4{,}573} - \frac{s_{02}}{4{,}573}, \tag{3a}$$

s_{02} rührt von einer etwaigen Nullpunktsentropie des Kondensates her. Durch Vergleich mit (2) folgt:

$$j_k = j_p + \frac{s_{02}}{4{,}573}. \tag{4}$$

Ist die Nullpunktsentropie des Kondensates $= 0$, wie es das Theorem von Nernst verlangt[9]), so sind chemische Konstante und Dampfdruckkonstante identisch; für diesen Fall lassen sich also die chemischen Konstanten J_k der homogenen Gasreaktionen

---

kann, denn eine Extrapolation des idealen Gasgesetzes bis $T = 0$ läßt sich nicht durchführen (s_0' würde $-\infty$). s_0' stellt die Entropie eines idealen Gases bei $T = 1$ und $p = 1$ dar.

[9]) Man sagt in diesem Falle, der Körper sei ein „Nernstscher" (Schottky), oder er befinde sich im „Nernstschen Zustande" (Eucken, Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten, Phys. ZS. **30**, 818, 1929.)

berechnen. Die in Kap. 1 erwähnten Diskrepanzen lassen daher bei gewissen Körpern auf das Vorhandensein einer Nullpunktsentropie schließen.

3. Statistische Formeln der chemischen Konstanten.

Die chemischen Konstanten der reinen Stoffe sind experimenteller Ermittlung nicht zugängig, dagegen läßt sich auf Grund statistischer Betrachtungen eine Berechnung durchführen[10]).

Die Formeln lauten:

für einatomige Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right] + \frac{3}{2} \cdot \log M + \log g$$

für zweiatomige, sowie für mehratomige gestreckte Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right] + \frac{3}{2} \cdot \log M + \log \frac{8\pi^2 I k}{h^3} + \log \frac{g}{s} \qquad (5)$$

für mehratomige Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right] + \frac{3}{2} \cdot \log M + \frac{3}{2} \cdot \log \frac{8\pi^2 \bar{I} k}{h^2} + \log \frac{g}{s}.$$

Hierin bedeutet: k Bolzmannsche Konstante, N_L Loschmidtsche Zahl, h Planckscher Wirkungsquantum, M Molekulargewicht, I Trägheitsmoment der Molekel $\left(\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 \cdot I_2 \cdot I_3}\right.$ mittleres Trägheitsmoment$\left.\right)$, g Quantengewicht (Zahl der Einstellungsmöglichkeiten des Atoms im schwachen Magnetfelde), s Symmetriezahl (Anzahl der Vertauschungsmöglichkeiten gleichartiger Atome im Molekül).

Nach Einsetzung der Werte für die universellen Konstanten gehen diese Formeln über in:

---

[10]) Eucken l. c., daselbst auch Literaturzitate.

$$\left.\begin{aligned} j_k &= -1{,}587 + 1{,}5 \log M + \log g \\ j_k &= 36{,}815 \;\; + 1{,}5 \log M + \log I + \log \frac{g}{s} \\ j_k &= 56{,}265 \;\; + 1{,}5 \log M \; + 1{,}5 \log \bar{I} + \log \frac{g}{s}. \end{aligned}\right\} \quad (5\,a)$$

Nach Gibson und Heitler[11]) sind dieselben noch durch ein Glied $\log z$ pro Atom zu vermehren (berücksichtigt die Zahl der verschiedenen Werte des Kernspins des einzelnen Atoms). Für homogene Gasreaktionen fällt dies jedoch heraus, da die Zahl der gleichartigen Atome auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung in allen Fällen gleich ist.

Berechnet man nach diesen Formeln die chemische Konstante des Wasserstoffes, so ist für $M = 2{,}016$ zu setzen. Für tiefe Temperaturen (Rotationsenergie erloschen) verhält sich der Wasserstoff wie ein einatomiges Gas. Mit $g = 1$ würde sich nun für j_k der Wert $-1{,}130$ ergeben.

Entsprechend der Tatsache[12]), daß der Wasserstoff aus einer Mischung zweier verschiedener Molekülsorten besteht, von denen die eine kernantisymmetrische Eigenfunktionen aufweist (gerades n, Parawasserstoff), die andere kernsymmetrische Eigenfunktionen (ungerades n, Orthowasserstoff), mit dem Mischungsverhältnis 1 : 3, muß nach Fowler[13]) der Ausdruck für die chemische Konstante j_k durch ein Zusatzglied ergänzt werden, welches der Mischungsentropie Rechnung trägt. Wegen der ziemlich großen gegenseitigen Resistenz dieser beiden Molekülsorten wird dieses Mischungsverhältnis bestehen bleiben, wenn eine nicht allzu langsame Abkühlung nach $T \to 0$ zu erfolgt. Die unterste Energiestufe der beiden H_2-Modifikationen ist gegeben durch $n = 0$ für Parawasserstoff und $n = 1$ für Orthowasserstoff, die zugehörigen Quantengewichte sind daher $g_p = 2 \cdot 0 + 1 = 1$ und $g_0 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$. Entsprechend einer Mischung der beiden

---

[11]) ZS. f. Phys. **49**, 465, 1928.

[12]) Unter Vorausnahme der Ergebnisse des Abschnittes A.

[13]) Fowler, Proc. Roy. Soc. A. **118**, 52, 1928.

Modifikationen im Verhältnis 1 : 3 berechnet sich die Mischungsentropie zu

$$s_m = (0{,}25 \ln g_p + 0{,}75 \ln g_0) \cdot R = 0{,}75 R \ln 3.$$

An Stelle des Gliedes $\log g$ der ersten Gleichung (5 a) hat jetzt das der Mischungsentropie entsprechende zu treten, so daß man erhält:

$$j_k = -1{,}587 + 1{,}5 \log M + 0{,}75 \log 3.$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\underline{j_k = -0{,}772.}$$

Für hohe Temperaturen (zweiatomige Molekel mit voll erregter Rotation) gelangt man mit $g = 1$, $s = 2$, $I = 0{,}463 \cdot 10^{-40}$ zu dem Werte

$$j_k = -3{,}363,$$

wobei der Betrag obiger Mischungsentropie nicht gesondert zu berücksichtigen ist, sondern einesteils durch die Symmetriezahl s berücksichtigt wird. Andererseits haben Eucken, Karwat und Fried[14]) gezeigt, daß sich die chemischen Konstanten des Wasserstoffes bei hoher und tiefer Temperatur durch eine konstante Größe

$$i_r = \frac{s_{r_0} - R}{4{,}573}$$

unterscheiden, die sich aus dem Anstieg der Rotationswärme c_r berechnen läßt und von den genannten Autoren zu

$$i_r = -2{,}595 \pm 0{,}012$$

bestimmt worden ist, ein Ausdruck, welcher gleichfalls durch die Mischungsentropie beeinflußt ist.

Die Differenz der beiden statistisch berechneten chemischen Konstanten des Wasserstoffes ergibt — 2,591, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

---

[14]) loc. cit. S. 13 u. 14.

A. Nachweis der Existenz der beiden Wasserstoffmodifikationen.

1. Theoretisches.

Seitdem erstmalig A. Eucken[1]) den Verlauf der Rotationswärme des Wasserstoffes gezeigt hatte, sind viele Versuche gemacht worden, um diesen Verlauf theoretisch mit Hilfe der Quantentheorie und neuerdings der Quantenmechanik zu deuten[2]). Jedoch konnte in den älteren Ansätzen keine völlige Anpassung der theoretisch berechneten c_r-Kurven an die Versuchswerte erzielt werden.

Die Rotationswärme c_r ergibt sich aus der freien (Rotations-) Energie zu

$$c_r = -T \cdot \frac{\partial^2 f_v}{\partial T^2} \quad [3]) \tag{6}$$

f_v läßt sich statistisch berechnen aus der Zustandssumme Z: ($f_v = -RT \cdot \ln Z$), für die nach Hund[4]) gesetzt wird:

$$Z = \sum_{n=0}^{n=\infty} (2n+1)\, e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 x} \tag{7}$$

($n = 0, 1, 2, 3 \ldots$), worin

$$x = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} = \frac{\Theta_r}{T}, \quad \left(\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 k \cdot I}\right). \tag{7a}$$

---

[1]) Berl. Ber. 1912, 179.

[2]) Vgl z. B. die Darstellung von A. Eucken, Handbuch der Experimental-Physik Bd. VIII, Energie- und Wärmeinhalt.

[3]) Unter f_v ist naturgemäß hier nur derjenige Teil der gesamten freien Energie verstanden, der der Rotation der Moleküle entspricht.

[4]) Z. f. Physik **44**, 834, 1927.

Aus der neuen Wellenmechanik folgerte Dennison[5]), daß Wasserstoff aus zwei Molekülarten bestehen müsse, von denen die eine eine in den Kernen symmetrische Eigenfunktion, die andere eine antisymmetrische Eigenfunktion besitzt. Da aus quantenmechanischen Prinzipien[6]) die gesamte resultierende Eigenfunktion antisymmetrisch sein muß, kann die eine Molekülart mit dem Quantengewicht 1 (symm. Eigenfunktion, Parawasserstoff) nur Rotationsquanten gerader Laufzahl ($n = 0, 2, 4 \ldots .$), die andere mit dem Quantengewicht 3 (antisymm. Eigenfunktion, Orthowasserstoff) nur Rotationsquanten ungerader Laufzahl ($n = 1, 3, 5 \ldots .$) aufnehmen. Die Zustandssumme Z zerfällt somit in 2 Teile:

$$\left.\begin{aligned} Z_p &= \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 x}, \quad (n = 0, 2, 4, 6 \ldots .) \\ Z_0 &= \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 x}, \quad (n = 1, 3, 5 \ldots .) \end{aligned}\right\} \quad (7\,b)$$

Ersetzt man in Z_p die Zahl n durch $2n$, in Z_0 die Zahl n durch $2n+1$, so kann man in beiden Reihen n alle ganzzahligen Werte von $0 \rightarrow \infty$ durchlaufen lassen. Man erhält dann:

$$\left.\begin{aligned} Z_p &= \sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \cdot e^{-\left(2n+\frac{1}{2}\right)^2 x} \\ &= e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \cdot e^{-2n(2n+1)x}, \quad (n = 0, 1, 2, 3 \ldots) \\ Z_0 &= \sum_{n=0}^{\infty} (4n+3) \cdot e^{-\left(2n+\frac{3}{2}\right)^2 x} \\ &= e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (4n+3) \cdot e^{-2n(2n+3)x}, \quad (n = 0, 1, 2, 3 \ldots) \end{aligned}\right\} \quad (7\,c)$$

Energieübergänge können zwischen den beiden Molekülarten nur relativ selten stattfinden, hieraus schloß Dennison, daß

---

[5]) Dennison, Proc. Royal Soc. London A. **115**, 483, 1927.

[6]) Nach einem Vortrag von Prof. Reiche im Kolloquium über Atomphysik von Prof. Eucken im S.-S. 1928.

das Mischungsverhältnis, das an und für sich eine Funktion der Temperatur ist, relativ stabil sein müsse.

Für dieses Gleichgewicht gilt:

$$K = \frac{N_0}{N_P} = \frac{3 \cdot Z_0}{1 \cdot Z_p} = 3\, e^{-2x} \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (4n+3) \cdot e^{-2n(2n+3)x}}{\sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \cdot e^{-2n(2n+1)x}}, \qquad (8)$$

$$\gamma_0 = \frac{N_0}{N_0 + N_P} = \frac{K}{K+1}, \quad \gamma_P = \frac{N_P}{N_0 + N_P} = \frac{1}{K+1}. \qquad (9)$$

Für $x = \infty$, d. h. $T = 0$ wird

$$K_{T=0} = \lim_{x=\infty} 3 \cdot e^{-2x} \cdot \frac{3 + 7 \cdot e^{-10x} + \cdots}{1 + 5 \cdot e^{-6}x + \cdots} = 0$$

$$\gamma_0 = 0; \quad \gamma_P = 1.$$

Für $x = 0$, $T = \infty$ wird $K_{T=\infty} = 3 \cdot \frac{\sum_0^{\infty} (4n+3)}{\sum_0^{\infty} (4n+1)} = \frac{\infty}{\infty}$.

Um diesen Grenzwert zu bestimmen, schreibt man:

$$K_{T=\infty} = 3 \lim_{r=\infty} \frac{\sum_0^{r} (4n+3)}{\sum_0^{r} (4n+1)} = 3 \cdot \lim_{r=\infty} \frac{4\sum_0^{r} n + 3\sum_0^{r} 1}{4\sum_0^{r} n + 1\sum_0^{r} 1}.$$

Nun ist $\sum_{n=0}^{r} 1 = r + 1$ und $\sum_{n=0}^{r} n = \frac{r}{2}(r+1)$ also wird:

$$K_{T=\infty} = 3 \lim_{r=\infty} \frac{2r(r+1) + 3(r+1)}{2r(r+1) + (r+1)} = 3 \cdot \lim_{r=\infty} \frac{2 + \frac{3}{r}}{2 + \frac{1}{r}} = 3$$

$$\gamma_p = 0{,}25 \qquad \gamma_0 = 0{,}75.$$

Für Zwischenwerte von T ist K sowie γ_0 und γ_p mit $\Theta = 84{,}93$ [7])

---

[7]) $\Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{6{,}55^2 \cdot 10^{-54}}{8\pi^2 \cdot 4{,}67 \cdot 10^{-41} \cdot 1{,}37 \cdot 10^{-16}} = 84{,}93$ (I nach Hori, Z. f. Physik 44, 834, 1927).

berechnet und für einige Werte in Tabelle 1 angegeben. In Fig. 1 ist dies graphisch dargestellt.

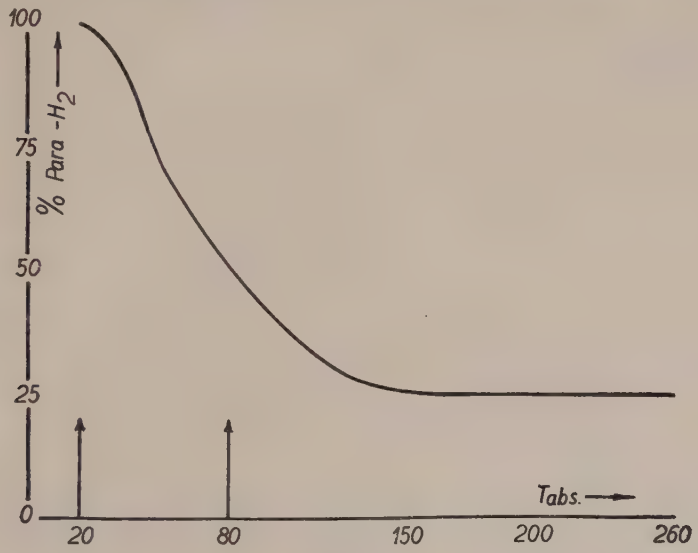


Fig. 1.

Tabelle 1.

Gleichgewichtskonzentrationen (in Prozenten) des Para- und Orthowasserstoffes bei verschiedenen Temperaturen.

T (Grad abs.)	Para-wasserstoff (in Prozent)	Ortho-wasserstoff (in Prozent)	K —
21,2	99,7	0,3	0,003
28,3	97,8	2,2	0,023
42,5	85,8	14,2	0,166
60,0	65,2	34,8	0,534
85,1	48,0	52,0	1,083
170,0	25,3	74,7	2,952

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß Zimmertemperatur ($T = \sim 300^0$) schon als praktisch unendlich große Temperatur zu gelten hat.

Für die Rotationswärme gilt nach Gleichung (6) S. 8:

$$c_r = -T\frac{\partial^2 f_v}{\partial T^2} = T\cdot\frac{\partial^2 RT\ln Z}{\partial T^2} = RT^2\cdot\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}. \qquad (10)$$

Da in Z die Variable T nur in der Verbindung $x = \frac{\Theta}{T}$ vorkommt, ist es zweckmäßig, in obiger Gleichung x an Stelle T zu substituieren $\left(dT = -\frac{\Theta}{x^2} dx\right)$

$$c_r = R\frac{\Theta^2}{x^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial x^2}\cdot\left(\frac{dx}{dT}\right)^2 = R\frac{\Theta^2}{x^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial x^2}\cdot\frac{x^4}{\Theta^2} = Rx^2\cdot\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial x^2}$$

oder:

$$c_r = R\cdot x^2\frac{Z\cdot\frac{d^2Z}{dx^2} - \left(\frac{dZ}{dx}\right)^2}{Z^2}. \qquad (11)$$

Hierin ist zu setzen:

$$\left.\begin{array}{l} Z = Z_0 \text{ für Orthowasserstoff} \\ Z = Z_p \text{ für Parawasserstoff} \end{array}\right\} \text{ aus Gl. (7 c).}$$

Diese Gleichungen bilden die Grundlage der Dennisonschen Berechnungen der Rotationswärme. Diese Werte als Funktion der Temperatur aufgetragen, ergeben die beiden Kurven *a* und *b* von Figur 6 (S. 27).

Entsprechend dem Gleichgewicht bei Zimmertemperatur (siehe S. 11) müßte sich der gewöhnliche Wasserstoff als eine Mischung von 25% Para- und 75% Orthowasserstoff erweisen. Infolgedessen war nach der Mischungsregel für denselben eine Rotationswärme im Betrage von

$$c_r = \frac{1}{4}c_{rP} + \frac{3}{4}c_{r0} \qquad (12)$$

zu erwarten, deren Temperaturverlauf auf Fig. 6 durch Kurve *c* veranschaulicht ist.

Wie bereits S. 9 bemerkt, müßte eine vorhandene Wasserstoffzusammensetzung längere Zeit (falls nicht etwa Anwesenheit von Katalysatoren, wie Adsorptionsmittel oder dergl. einen Energieübergang begünstigt!) auch bei anderen Temperaturen als die zu ihrem Gleichgewicht gehörige unverändert bleiben. Dennison fand hiermit übereinstimmend, daß durch die Kurve *c* die Ver-

suchswerte von Eucken[8]) und anderen Autoren sehr gut wiedergegeben werden. Hiernach war es sehr wahrscheinlich, daß nicht nur diese Bedingung bei den üblichen Meßverfahren in vollkommen ausreichender Weise erfüllt ist, sondern daß offenbar auch die sonstigen der Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen zutreffend sind. Obgleich speziell die Annahme von der Existenz der beiden H_2-Modifikationen auch durch bandenspektroskopische Beobachtungen (Intensitätswechsel aufeinander folgender Bandenlinien) gestützt wurde, war eine experimentelle Prüfung doch wünschenswert.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde angestrebt, ob das normale Mischungsverhältnis $\gamma_p : \gamma_0 = 1 : 3$ sich durch geeignete Maßnahmen werde verändern lassen. Nach den Gleichungen (7 b) folgt, daß bei tiefen Temperaturen, wo nur die ersten Glieder ins Gewicht fallen, der Orthowasserstoff einen erheblich höheren Energieinhalt besitzt, als der Parawasserstoff[9]). Falls somit überhaupt eine Umwandlungstendenz besteht, muß sich bei tiefen Temperaturen Parawasserstoff gegenüber dem Orthowasserstoff anreichern. Nach Heisenbergs Überlegungen[10]) müßte doch im Laufe längerer Zeiträume bei tiefer Temperatur eine Anreicherung des Parawasserstoffes nachweisbar sein. Eine Voraussage über die Geschwindigkeit der Umwandlung ließ sich nicht machen, doch schien es sehr wahrscheinlich, daß dieselbe durch Anwendung erhöhten Druckes eine erhebliche Beschleunigung erfahren würde.

Aus diesem Grunde erschien es zweckmäßig, im Prinzip auf die von A. Eucken[11]) bereits im Jahre 1912 benutzte Versuchs-

---

[8]) Berl. Ber. 1912, 179.

[9]) z. B. ist:

$$Z_0 = 1 \cdot e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x}, \quad Z_p = 3 \cdot e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x}; \quad \text{mit } x = \frac{\Theta}{T} = \frac{k\Theta}{kT} = \frac{E}{kT}$$

wird dann die Energiedifferenz pro Mol:

$$\Delta E = \left[\left(\frac{3}{2}\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right] \cdot k N_L \cdot \Theta = 2R\Theta = 2 \cdot 1{,}986 \cdot 84{,}9 = 336 \text{ cal/Mol.}$$

[10]) ZS. f. Physik **41**, 264, 1927.

[11]) Berl. Ber. loc. cit.

anordnung zurückzugreifen, bei welcher das Gas bei etwa dem 150fachen der normalen Dichte in ein relativ dünnwandiges Stahlgefäß eingeschlossen wird. Die Durchführung der Versuche bestand zunächst einfach darin, dieses Gefäß samt seiner Füllung eine Reihe von Tagen auf der Temperatur der flüssigen Luft zu halten und zu Beginn, sowie in gewissen Zeitabständen seine Wärmekapazität zu ermitteln.

Bei positivem Ausfall dieser Versuche war dann quantitativ zu prüfen, ob der experimentell zu ermittelnde Kurvenverlauf durch die Dennisonschen Formeln, entsprechend dem jeweiligen Mischungsverhältnis, je durch die Formel

$$c_r = \gamma_P \cdot c_{rP} + (1 - \gamma_P)\, c_{r0} \qquad (13)$$

darstellbar ist. Dabei kam allerdings nur eine relative Prüfung in Frage, da die spezifische Wärme zunächst das einzige experimentell verwendbare Unterscheidungsmerkmal der beiden Modifikationen darstellt, d. h. es konnte nur geprüft werden, ob die Punkte einer Meßreihe bei den verschiedenen Temperaturen befriedigend auf einer der durch Gleichung (13) gegebenen Kurve liegen. Wenn dies der Fall ist, so gibt der Wert γ_P, mit dem die Kurve konstruiert ist, das erreichte Mischungsverhältnis an.

Später erwies sich die Verwendung höherer Drucke als wünschenswert. Da zu befürchten war, daß durch dieselben das Meßgefäß allzusehr gedehnt werden würde, wurde alsdann die Umwandlung in einem starkwandigen Stahlgefäß vorgenommen und das Gas zur Messung der spezifischen Wärmen in das eigentliche Meßgefäß rasch übergefüllt.

2. Versuchsanordnung.

a) Das Meßgefäß und sein Einbau.

Das zur Messung der spezifischen Wärme benutzte Versuchsgefäß bestand aus einem, aus nahtlos gezogenem Stahlrohr gefertigten zylindrischen Gefäß, das oben und unten durch aufgeschweißte halbkugelförmige Stahlkappen verschlossen war [12]).

[12]) Für die sorgfältige Herstellung dieses Gefäßes bin ich Herrn Mechanikermeister Imhof vom Hüttenmännischen Institut der Techn. Hochschule

Die Dimensionen des Gefäßes wurden ähnlich wie bei Eucken[13]) gewählt, da bei demselben das vom Volumen und Festigkeit abhängende Aufnahmevermögen desselben relativ groß ist im Vergleich zu dem Gewicht (und damit der Wärmekapazität)[14]). Zum Einfüllen des Gases diente eine Neusilberkapillare von 0,8 mm äußerem und 0,4 mm innerem Durchmesser, die Länge derselben betrug bis zum Ventil etwa 35 cm. Das Volumen derselben konnte also vernachlässigt werden.

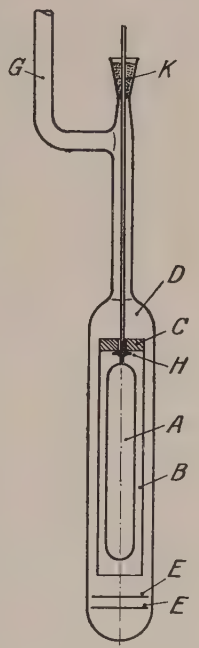


Fig. 2.

Gegenüber der ursprünglichen Anordnung Euckens wurden auf Grund neuerer Erfahrungen einige Verbesserungen angebracht, durch die sich eine merkliche Steigerung der Meßgenauigkeit erreichen ließ.

Vor allem wurde daß Meßgefäß *A* (Fig. 2) mit einem zylindrischen (adiabatischen) Mantel *B* aus Messing umgeben, der zur Erhöhung seiner Wärmekapazität oben eine Bleifüllung *C* trug. Um die Temperatur desselben derjenigen des Kalorimeters anpassen zu können, war auf ihm eine Heizwicklung angebracht, die durch eine besondere Stromquelle (Akkumulatorenbatterie von 16 Volt) gespeist wurde. Mittels eines Kupfer-Konstantanthermoelements konnte die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Kalorimeter jederzeit gemessen werden. Die Kapillare wurde lose, ohne Wärmekontakt, durch die Bleifüllung *C* hindurch-

---

zu Breslau zu großem Danke verpflichtet. Trotz der nur 1 mm betragenden Wandstärke des Gefäßes war dasselbe vorzüglich geschweißt, so daß es während des fast 3 Wochen dauernden Versuches bei hohem Druck keine Spur von Undichtigkeit zeigte.

[13]) Eucken loc. cit.

[14]) Das Gefäß hatte bei einem Gewicht von 46 g ein inneres Volumen von 45,5 ccm (ermittelt als Mittelwert aus vier volumenometrischen Messungen: 45,58; 45,43; 45,50: 45,51).

geführt, ein an die Kapillare angelöteter kurzer Kupferdraht H hinderte den Mantel am Herabfallen. Zur Zentrierung waren oben und unten am Meßgefäß A je drei kurze, radial nach außen gehende Messingdrähte angelötet, deren freie Enden den darüber geführten Messingzylinder lose berührten (in die Figur nicht eingezeichnet). Zur Verhinderung einer Wärmezufuhr durch die (0,1 bzw. 0,2 mm starken, aus Kupferdraht bestehenden) Zuführungsdrähte, wurde die von Clusius[15]) angegebene Anordnung benutzt, bei welcher die Drähte auf eine Länge von etwa 12 cm mittels Woodscher Legierung ist eine rinnenförmige Vertiefung des adiabatischen Mantels eingebettet sind, so daß sie mit demselben in gute thermische Berührung treten[16]).

Die Metallapparatur wurde von unten in das zunächst offene Glasgefäß D eingeführt, alsdann wurde dasselbe halbkugelförmig zugeschmolzen; hierbei dienten die beiden Glimmerscheiben E und F als Strahlungsschutz für die Metallaparatur. Die Zentrierung des Messingzylinders in dem Glasgefäß geschah ähnlich wie oben für das Kalorimeter beschrieben. Das Glasgefäß war in seinem oberen Teile zur Verhinderung von äußerer Einstrahlung versilbert. Mittels des Zuleitungsrohres G konnte das Ganze an die Vakuumapparatur angeschmolzen werden. Die Durchgangsstelle der Kapillaren und der Meßkabel K wurde mittels Kolophonium-Wachskitt abgedichtet. Die Dimensionen der Meßapparatur waren so gewählt, daß dieselbe bequem in einem hohen, etwa $2^1/_4$ l fassenden Vakuummantelgefäß Platz hatte, in welchem der Spiegel der Badflüssigkeit (flüssige Luft) ohne allzu großen Verbrauch längere Zeit hindurch konstant gehalten werden konnte.

b) Elektrische Heizvorrichtung.

Zum Heizen des Kalorimeters wurde ein dünner Konstantandraht von etwa 580 Ω Widerstand benutzt. Derselbe war über

---

[15]) Z. f. physik. Chemie (B) **3**, 45, 1929.

[16]) Um Fehler durch mangelhafte Isolierung zu vermeiden, wurden dieselben zu drei voneinander getrennten Kabeln vereinigt, die vor dem Einbau in heißem Paraffin ausgekocht wurden.

einem dünnen Seidenpapier in Windungen möglichst konstanten Abstands um das Gefäß gewickelt, wobei die etwas massiveren Kappen mit einer engeren Bewicklung versehen werden mußten, um eine tunlichst gleichmäßige Erwärmung des Kalorimeters zu ermöglichen.

Über diesen Heizdraht war der Thermometerdraht gewickelt. Beide Drähte waren in einem bewährten Terpentinlack eingebettet, so daß ein guter Wärmekontakt zwischen den Drähten und dem Kalorimeter gewährleistet war.

Die zugeführte Energie wurde durch Messung von Stromstärke, Heizzeit und Widerstand der Heizwicklung ermittelt. Das Messen der Stromstärke geschah in bekannter Weise durch Kompensation der EMK eines Normalelements durch den Spannungsabfall längs eines Präzisionswiderstandes; als Nullinstrument diente ein empfindliches Zeiger-Galvanometer (Türmcheninstrument). Mittels passend gewählter parallel geschalteter Schiebewiderstände konnte leicht während einer Heizperiode die Zeigerstellung auf Null gehalten werden, da die Widerstandsänderung derselben auch innerhalb eines größerem Temperaturbereichs nur sehr gering war. Der Heizdraht konnte vor und nach jedem Einzelversuch durch Betätigung einer Wippe in die Wheatstonesche Brückenanordnung eingeschaltet werden und sein Widerstand auf $0{,}2\,^0/_{00}$ genau gemessen werden. Die Heizstromstärke betrug bei allen Versuchen 40,73 Milliamp.

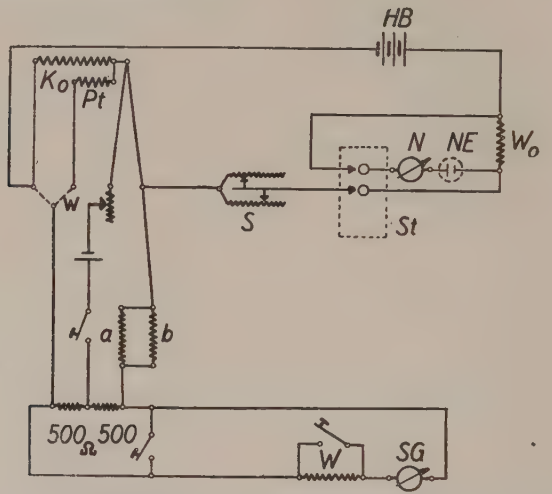
Zur Zeitmessung diente eine Stoppuhr mit $^1/_{50}$-Sekundeneinteilung, der Gang derselben wurde von Zeit zu Zeit mit einer gut gehenden Taschenuhr verglichen. Der Heizzeit dürfte bis auf $0{,}3\,^0/_{00}$ genau gemessen sein; es handelt sich bei allen Messungen um Heizzeiten von 45 bis 130 Sekunden. Heizstromkreis, Kompensationsstromkreis und Stoppuhr wurden durch eine Schaltvorrichtung gleichzeitig betätigt[17]).

Für die gesamte elektrische Meßeinrichtung wurde eine

---

[17]) Handbuch der Experimentalphysik Bd. VIII: Energie- und Wärmeinhalt Teil I S. 77, Leipzig 1929.

Schaltung benutzt, die in Figur 3 wiedergegeben ist und die gestattete, die Anzahl der Zuleitungsdrähte zum Kalorimeter auf ein Minimum zu reduzieren.



Ko	Heizwicklung	NE	Normalelement
Pt	Temp.-Meßdraht	W_0	Präzisionswiderstand
HB	Heizbatterie	St	Stoppuhr
W	Umschalter	SG	Spiegelgalvanometer
N	Nullinstrument	S	Schiebewiderstand

a, b Meßwiderstände

Fig. 3.

c) Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung wurde ein Platindraht von etwa 0,05 mm Durchmesser verwandt, dessen Gesamtwiderstand bei 0° etwa 110 Ω betrug. Der Widerstand wurde gemessen durch eine Wheatstone-Brückenschaltung im Brückenverhältnis 1 : 1. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde durch Anbringung von drei Zuleitungen in bekannter Weise eliminiert[18]). Als Nullinstrument für die Brückenschaltung diente ein Dießelhorstsches Spiegelgalvanometer der Firma Siemens & Halske. Der

[18]) siehe z. B. Müller-Pouillet Bd. III 1. Hälfte S. 46 u. 47.

Nullwiderstand des Platinthermometers wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert und nur geringe Änderungen festgestellt. Der Anschluß der Angaben des Widerstandsdrahtes an die normale Temperaturskala wurde in der üblichen Weise durch einige Widerstandsmessungen bei bekannten (mittels des Sauerstoff-

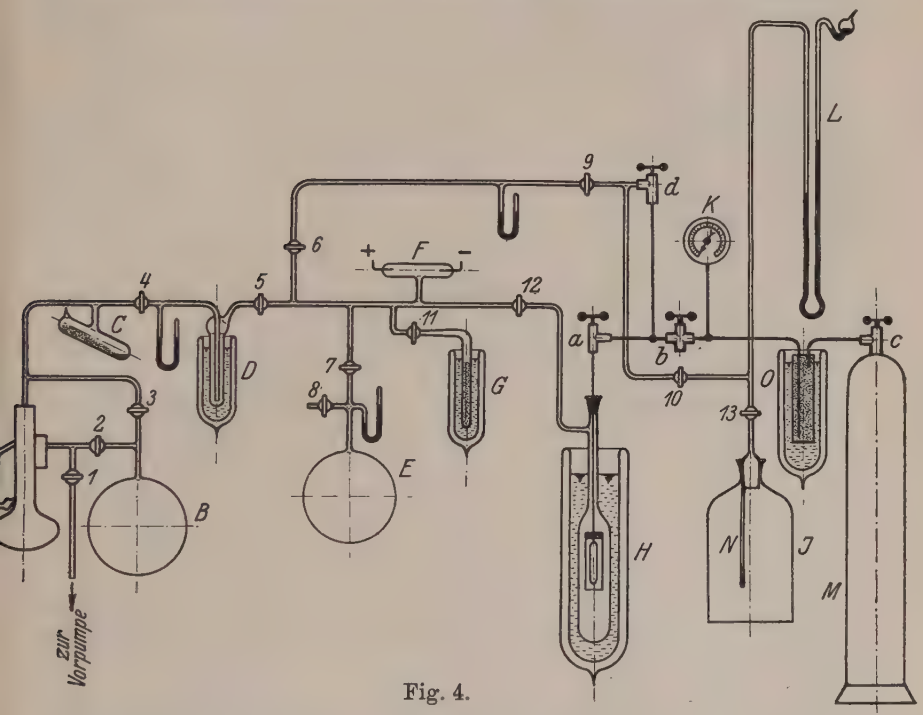


Fig. 4.

dampfdruckthermometers festgelegten) Temperaturen und Verwendung der Matthießen-Nernstschen α-Regel hergestellt.

d) Sonstige apparative Vorrichtungen (zur Bestimmung der Molmenge des Gases usw.).

Figur 4 zeigt schematisch die Gesamtapparatur. Auf derselben bedeutet *H* das Vakuumkalorimeter, welches mit Wasserstoff aus der Vorratsbombe *M* gefüllt werden konnte. Ein Stahlgefäß *O*, das mit aktiver Kohle gefüllt war und in flüssige Luft

tauchte, diente zur Reinigung[19]). Der Füllungsdruck, 50 Atm. bei Temperatur der flüssigen Luft, wurde vom Präzisionsmanometer K abgelesen. Bei der Überfülleitung kamen als Abschlußorgane drei Hochdrucknadelventile zur Verwendung, die nach beiden Seiten hin absolut dicht hielten[20]).

Zur Bestimmung der Molmenge des im Kalorimeter befindlichen Versuchsgases, die nach Beendigung der kalorimetrischen Messungen vorgenommen wurde, diente das 6,836 l fassende evakuierte Gefäß J[21]), in welches das Gas über a, d, 10 eingeleitet wurde. Die Temperatur im Innern konnte mittels des Quecksilberthermometers N, der Druck an dem Quecksilbermanometer L abgelesen werden[22]).

Die Berechnung erfolgte auf Grund des Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gasgesetzes, die Abweichungen vom idealen Gaszustand konnten vernachlässigt werden.

Zur Herstellung des im Kalorimeter H nötigen Hochvakuums diente die Quarzdiffusionspumpe A, welche in der Regel auf den evakuierten Ballon B als Vorvakuum arbeitete. C stellt ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd dar zur Trockenhaltung der Apparatur, D ein Ausfrierrohr, das in flüssige Luft getaucht wurde, und G ein solches mit aktiver Kohle, die indessen in der Regel nicht verwendet zu werden brauchte.

Ein Vorratsgefäß E war mit Wasserstoff gefüllt, um im Bedarfsfalle (z. B. Abkühlen des Kalorimeters von Zimmertempe-

---

[19]) Da der Druck während des Durchleitens durch das mit Holzkohle gefüllte Gefäß dauernd anwuchs, war nicht zu befürchten, daß absorbierter Wasserstoff, welcher eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Parawasserstoffes zeigen mußte, in das Meßgefäß gelangte.

[20]) Die Ventile wurden liebenswürdigerweise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt.

[21]) Einschließlich des einige Kubikzentimeter betragenden Volumens der Zuleitungsrohre.

[22]) Hierzu kam selbstverständlich die bei dem abgelesenen Druck und der besonders gemessenen Temperatur des Meßgefäßes bei Beendigung des Überströmens in demselben zurückbleibende Molmenge, die rund 1% der Gesamtmenge betrug.

ratur auf die der flüssigen Luft) in dem Kalorimeter einen guten Wärmekontakt zwischen dem Meßgefäß und der Badflüssigkeit herzustellen.

Außerdem ist in Figur 5 eine Apparatur dargestellt, die gestattet, Wasserstoff einige Stunden bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes an Kohle adsorbiert zu halten, um auf

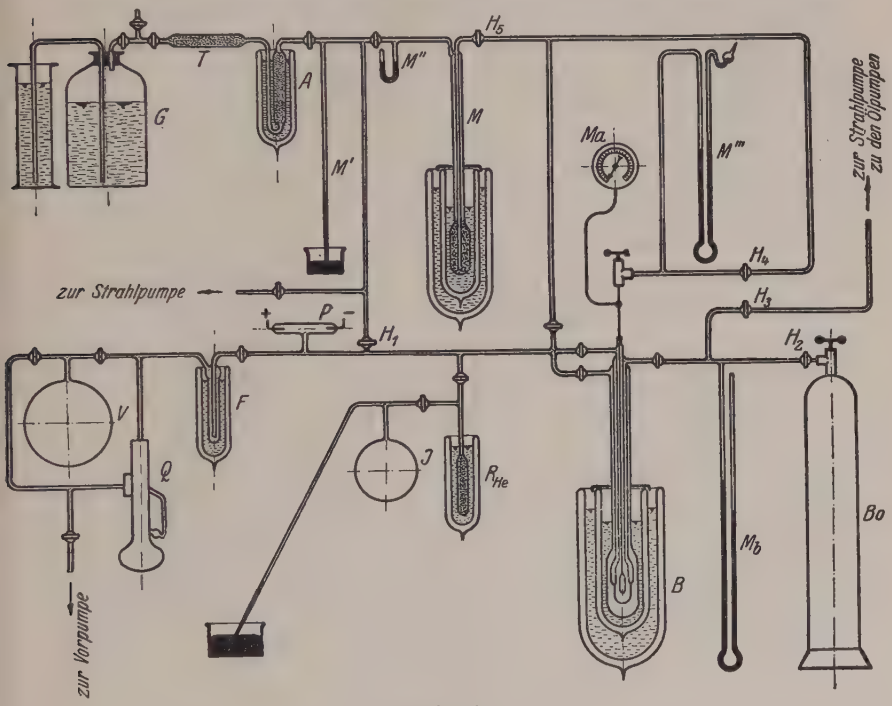


Fig. 5.

diese Weise eine möglichst weitgehende Anreicherung des Parawasserstoffes zu bekommen.

Aus einem Gasometer *G* strömte Bombenwasserstoff (elektrolytisch hergestellt, 99,8 % rein) zunächst durch ein Trockenrohr *T* mit Chlorcalcium, an das sich ein Absorptionsrohr *A* mit aktiver entgaster Kohle anschloß, die durch flüssige Luft gekühlt wurde. Das eigentliche Umwandlungsgefäß *M* hatte eine Füllung von

hochaktiver Kohle und tauchte dauernd in flüssigen Wasserstoff, der vor zu rascher Verdampfung durch ein Vakuummantelgefäß mit flüssiger Luft geschützt wurde. Die verschiedenen Kohlerohre konnten über die einzelnen Verbindungsleitungen mit einer Stahlpumpe und dem links unten skizzierten Hochvakuumaggregat bei gleichzeitigem Erhitzen auf ca. 300° zunächst gut entgast werden. Zwei Quecksilbermanometer M' und M'' zeigten den Absorptionsdruck an, der sich auf etwa 600 mm Hg belief. Die Absorptionszeit wurde auf 10 Stunden ausgedehnt, da solange flüssiger Wasserstoff in dem Vakuummantelgefäß vorhanden war.

Von hier aus wurde der Wasserstoff zunächst in das in der Apparatur B vorhandene Kalorimeter kondensiert, wo von K. Clusius[23]) die spezifische Wärme des festen und flüssigen (Para-)Wasserstoffes, sowie dessen Schmelzwärme und Schmelzpunkt gemessen wurde. Darnach wurde die Apparatur B gänzlich von der übrigen Meßvorrichtung abgetrennt und mittels des Ventiles V[24]) an die S. 19/20 beschriebene Apparatur angeschlossen. Es wurde nun zunächst in den Raum um das Kalorimeter in B atmosphärische Luft einströmen gelassen. Sie kondensierte sich sofort, worauf die Temperatur auf ca. 70° stieg, der Wasserstoff verdampfte und sich auf über 180 Atm. komprimierte. Es wurden dann die Übergangsventile geöffnet, so daß sich der Wasserstoff zum größten Teil in das S. 14 und 15 beschriebene Kalorimeter entspannte, worauf die in Tabelle 8 (S. 27) aufgeführten Werte des fast reinen (etwa 95%) Parawasserstoffes gemessen werden konnten.

3. Ergebnisse.

a) Genauigkeit.

Überschlagsrechnungen bei Bemessung des Kalorimeters hatten ergeben, daß die Wärmekapazität des Inhaltes bei gün-

---

[23]) K. Clusius und K. Hiller, ZS. f. phys. Chemie, Abt. B. 4, 158, 1929.

[24]) Unterhalb des Manometers Ma der Fig. 5, der Buchstabe V ist dort versehentlich fortgelassen worden.

stigster Konstruktion nur etwa 25—32 % der Wärmekapazität des Meßgefäßes betragen konnte. Da nun die Rotationswärme wiederum nur einen Bruchteil der gesamten Molwärme beträgt, so mußte zunächst geprüft werden, ob die relative Meßgenauigkeit der benutzten Versuchsanordnung hinreichend groß, d. h. die Streuungen der Einzelmessungen genügend klein waren [25]).

Diese Streuungen hängen nun zunächst von der Größe und der Gleichmäßigkeit der Temperaturgänge vor und nach der Heizung ab. Bei den ausgeführten Messungen betrug die gesamte Gangkorrektion durchschnittlich 26 % der beobachteten Temperaturerhöhung; da die Gänge sehr gleichmäßig waren, ist anzunehmen, daß die Unsicherheit der Gangkorrektion 5 % nicht wesentlich übersteigt. Es wäre darnach im Durchschnitt ein zufälliger Fehler der Einzelmessungen von etwa 1 bis 1,5 % zu erwarten. Die Richtigkeit dieser Annahme geht aus Tabelle 2 hervor, in welcher ein Teil der Ergebnisse der wiederholt ausgeführten Leergefäßmessungen, sowie deren Abweichungen gegenüber dem graphischen Mittelwert wiedergegeben sind.

---

[25]) Systematische Fehler fallen demgegenüber weniger ins Gewicht, da diese bei der Differenzbildung nicht vergrößert werden. Dieselben lassen sich bekanntlich bei der elektrischen Vakuumkalorimetrie leicht in engen Grenzen halten. Nimmt man im vorliegenden Falle an, daß der Fehler der elektrischen Energiemessung 0,03 %, der der Temperaturmessung 0,5 %, der bei der Bestimmung der Molzahl 0,2 % betrug, so ist der systematische Gesamtfehler auf etwa 0,5 % einzuschätzen. Die Heizdichte war bei den Versuchen stets so gering, daß erfahrungsgemäß Wärmeverluste infolge einer äußeren Überheizung als ausgeschlossen zu bezeichnen sind.

Tabelle 2.

Wärmekapazität C des Leergefäßes.

T (Grad abs.)	C (Einzelmessung)	C (graphischer Mittelwert)	Δ (Prozent)
c 89,39	2,355	2,350	+ 0,21
b 93,49	2,501	2,503	− 0,08
a 99,17	2,702	2,707	− 0,18
a 105,27	2,908	2,914	− 0,21
c 114,52	3,196	3,200	− 0,12
a 116,79	3,268	3,268	0,00
c 120,83	3,369	3,372	− 0,09
a 122,80	3,430	3,427	+ 0,09
a 129,05	3,580	3,580	0,00
b 135,68	3,735	3,739	− 0,11
d 136,38	3,750	3,752	− 0,05
a 141,62	3,862	3,865	− 0,08
a 147,73	3,992	3,989	+ 0,08
d 149,90	4,029	4,032	− 0,07
b 154,62	4,118	4,118	0,00
d 156,88	4,153	4,157	− 0,10

a: Messung am 19. Februar. b: Messung am 7. März.
c: Messung am 12. März. d: Messung am 6. Mai.

Es ist hiernach zu erwarten, daß im Durchschnitt der zufällige Fehler der Einzelmessung, bezogen auf die Molwärmen des H_2 etwa 0,5%, bezogen auf die Rotationswärme etwa 1,5% beträgt.

b) Zahlenwerte.

Die wiederholte Untersuchung einer H_2-Füllung, bei welcher sich 0,2448 Mole in dem Meßgefäße befanden, führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 3.

Versuchsgruppe 1. 0,2448 Mole H_2. Messung am 19. Februar 1929 (unmittelbar nach der Füllung).

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal/Grad)	C (leer) (cal/Grad)	ΔC (cal/Grad)	c_v (cal/Mol Grad)	c_r (cal/Mol Grad)
94,12	3,349	2,529	0,820	3,343	0,363
100,42	3,598	2,751	0,847	3,458	0,478
106,64	3,822	2,960	0,862	3,518	0,538
112,52	4,024	3,142	0,882	3,602	0,622
118,63	4,213	3,318	0,895	3,658	0,678
136,62	4,709	3,760	0,949	3,876	0,896
142,89	4,847	3,890	0,957	3,910	0,930
148,98	4,991	4,000	0,991	4,042	1,062

Tabelle 4.

Dieselbe Füllung wie in Tabelle 3. Messung am 25. Februar 1929.

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal/Grad)	C (leer) (cal/Grad)	ΔC (cal/Grad)	c_v (cal/Mol Grad)	c_r (cal/Mol Grad)
99,78	3,594	2,731	0,863	3,525	0,545
105,62	3,807	2,926	0,881	3,600	0,620
111,42	4,009	3,108	0,901	3,685	0,702
117,30	4,205	3,280	0,924	3,776	0,796
135,01	4,708	3,724	0,984	4,021	1,041
141,14	4,842	3,852	0,990	4,049	1,069
146,99	4,992	3,971	1,021	4,171	1,191

Tabelle 5.

Dieselbe Füllung wie in Tabelle 3. Messung am 3. März 1929.

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal/Grad)	C (leer) (cal/Grad)	ΔC (cal/Grad)	c_v (cal/Mol Grad)	c_r (cal/Mol Grad)
89,72	3,203	2,368	0,835	3,412	0,432
95,98	3,452	2,599	0,853	3,486	0,506
108,17	3,912	3,008	0,904	3,694	0,714
113,96	4,112	3,183	0,929	3,796	0,816
119,83	4,316	3,352	0,964	3,940	0,960
125,69	4,476	3,500	0,976	3,989	1,009
131,54	4,641	3,640	1,001	4,091	1,111
137,25	4,803	3,775	1,028	4,200	1,220
145,38	4,980	3,940	1,040	4,249	1,269

Im Anschluß hieran gelangte Wasserstoff zur Messung, der 4 Tage lang unter einem Druck von 180 Atm. bei etwa 70° abs. in Berührung mit Platinasbest gehalten war. Es wurde vermutet, daß es durch diese Maßnahmen möglich sein werde, eine Gleichgewichtskonzentration des Parawasserstoffes von $\gamma_p = 0{,}56$ zu erreichen, indessen folgt aus Tabelle 6 bzw. Figur 6, daß die Umwandlung nur bis etwa 43% Parawasserstoff fortgeschritten war.

Tabelle 6.

Versuchsreihe 2. 0,2460 Mole. Messung am 18. März 1929.

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal/Grad)	C (leer) (cal/Grad)	ΔC (cal/Grad)	c_v (cal/Mol Grad)	c_r (cal/Mol Grad)
90,61	3,251	2,401	0,850	3,455	0,475
95,84	3,477	2,594	0,883	3,590	0,610
101,91	3,708	2,801	0,907	3,687	0,707
107,98	3,937	3,001	0,936	3,804	0,824
114,14	4,165	3,189	0,976	3,967	0,987
120,45	4,359	3,367	0,992	4,031	1,051
126,91	4,544	3,530	1,014	4,123	1,143
133,06	4,730	3,680	1,050	4,270	1,290
139,13	4,872	3,812	1,060	4,310	1,330
142,56	4,952	3,882	1,070	4,351	1,371
145,53	5,045	3,941	1,104	4,487	1,507

Hierauf wurden Messungen mit einer Wasserstoffprobe vorgenommen, die 7 Tage bei 100 Atm. ohne Anwesenheit eines Katalysators auf einer Temperatur von etwa 82° gehalten war; die Ergebnisse derselben sind in der Tabelle 7 wiedergegeben:

Tabelle 7.

Versuchsreihe 3. 0,2905 Mole. Messung am 1. Juni 1929.

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal/Grad)	C (leer) (cal/Grad)	ΔC (cal/Grad)	c_v (cal/Mol Grad)	c_r (cal/Mol Grad)
95,10	3,620	2,560	1,049	3,610	0,630
100,88	3,851	2,763	1,088	3,746	0,766
106,38	4,051	2,947	1,104	3,803	0,823
111,77	4,228	3,112	1,116	3,843	0,863
117,88	4,459	3,291	1,168	4,020	1,040
124,16	4,650	3,456	1,194	4,111	1,131
130,21	4,839	3,605	1,234	4,250	1,270
137,05	5,002	3,760	1,242	4,278	1,298
143,60	5,177	3,899	1,278	4,402	1,422
150,53	5,331	4,034	1,297	4,477	1,497

Neben vorstehenden Messungen wurde noch eine Bestimmung der Rotationswärme des gasförmigen Parawasserstoffes vorgenommen (etwa 95% Parawasserstoff). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 niedergelegt.

Tabelle 8.

Versuchsreihe 4. 0,1927 Mole. Messung am 3. Mai 1929.

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal/Grad)	C (leer) (cal/Grad)	ΔC (cal/Grad)	c_v (cal/Mol Grad)	c_r (cal/Mol Grad)
83,68	2,875	2,128	0,747	3,877	0,897
89,50	3,131	2,357	0,774	4,017	1,037
95,31	3,376	2,570	0,806	4,183	1,203
100,98	3,622	2,770	0,852	4,423	1,443
106,62	3,855	2,958	0,897	4,655	1,675
112,42	4,064	3,135	0,928	4,816	1,836
117,97	4,280	3,298	0,982	5,098	2,118
123,49	4,457	3,442	1,015	5,266	2,286
129,50	4,618	3,592	1,026	5,322	2,342
135,33	4,778	3,730	1,048	5,437	2,457
141,53	4,930	3,860	1,070	5,550	2,570
147,79	5,063	3,965	1,098	5,694	2,714
154,43	5,193	4,112	1,081	5,609	2,629
161,18	5,341	4,228	1,113	5,772	2,792

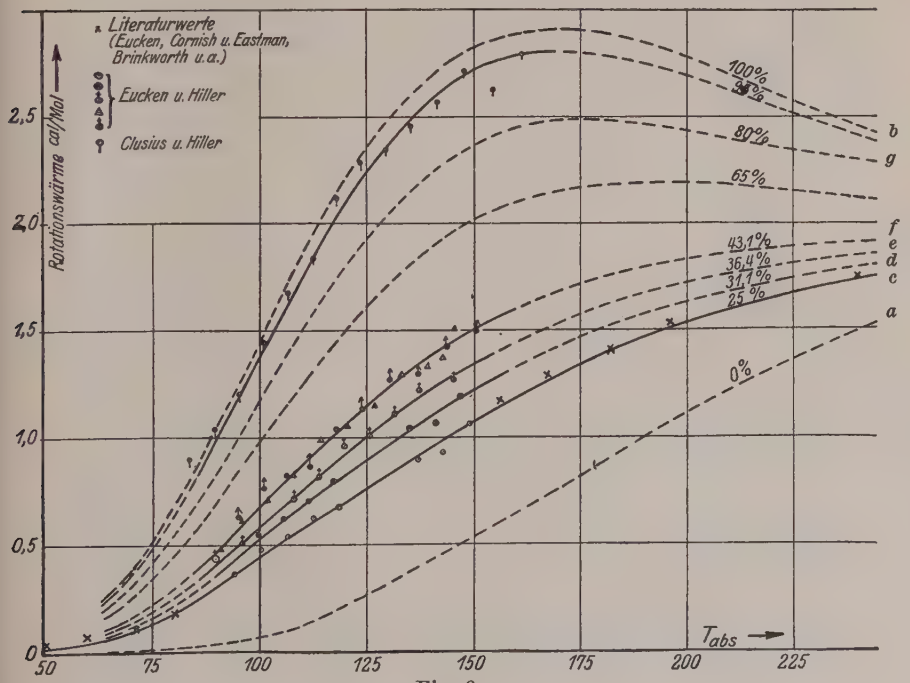


Fig. 6.

4. Besprechung der Ergebnisse.

Die in Tabelle 3 bis 8 angegebenen Zahlenwerte der Rotationswärme sind graphisch in Figur 6 dargestellt, in welche außerdem noch eine Anzahl älterer c_r-Werte für gewöhnlichen Wasserstoff aufgenommen sind. Man erkennt, daß die bereits nach 6tägigem Warten (ohne Verwendung eines Katalysators) erhaltene Zahlenreihe (Tabelle 4) eine Änderung der Rotationswärme anzeigt, welche die Größe der Versuchsfehler um das Mehrfache übersteigt. Nach weiterem Warten von $6^3/_4$ Tagen hatte sich die Rotationswärme bis zu der der Kurve *e* in Fig. 6 (siehe Tabelle 4) geändert [26]).

Das Vorhandensein zweier H_2-Modifikationen von verschiedener spezifischer Wärme, von denen sich die eine in die andere bei tiefer Temperatur umwandelt, war damit qualitativ erwiesen.

Die quantitative Prüfung der Ergebnisse geschah in der S. 14 beschriebenen Weise; für bestimmte Molenbrüche γ_P des Parawasserstoffes (anstatt 0,25) 0,311, 0,364, 0,431 und 0,95 wurde die Rotationswärme aus den Dennisonschen Werten nach der Mischungsregel berechnet, wodurch man zu den punktiert gezeichneten Kurven *d*, *e*, *f*, *g* gelangt. Die Kurven schmiegen

---

[26]) Als die Versuche bis hierher fortgeschritten waren, wurde bekannt, daß auch die Herren Bonhoeffer und Harteck einen Umwandlungseffekt gefunden hatten. Die genannten Autoren benutzten zum Nachweis einer Umwandlung bei ihren Versuchen das Wärmeleitvermögen, welches bei Gasen unmittelbar von der spezifischen Wärme abhängt. Die Bekanntgabe ihrer ersten Resultate ist gleichzeitig mit denen dieser vorliegenden Arbeit in den „Naturwissenschaften" 17, 11, 182, 1929 veröffentlicht worden.

Diese für die moderne Molekularphysik bedeutsamen Ergebnisse, sowie die gleichzeitig von anderer Seite erfolgreich durchgeführten Versuche einer Wasserstoff-Umwandlung machten eine Veröffentlichung des wesentlichen Inhaltes dieses Abschnittes erforderlich, bevor noch diese vorliegende Arbeit als Ganzes abgeschlossen werden konnte. Es erschienen deshalb: Eucken und Hiller, Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffes in Parawasserstoff durch Messung der spez. Wärme, ZS. f. phys. Chemie B. 4, 142, 1929, sowie die S. 22 zitierte Arbeit von Clusius und Hiller.

sich den Beobachtungswerten durchaus befriedigend an. Insbesondere ist die letzte Versuchsreihe (Tabelle 8, Kurve *g* Fig. 6) bemerkenswert. Die Überschreitung des Wertes R für den klassischen zweiatomigen Rotator erfolgt bei etwa 115° abs., das von der Theorie geforderte Maximum der Rotationswärme des Parawasserstoffs tritt bei etwa 170° deutlich hervor. Es kann wohl kein Zweifel bestehen, daß nach den vorstehenden Untersuchungen die Reihen (7 b) bzw. (7 c) die richtigen Ausdrücke für die Rotationswärme der beiden Wasserstoffmodifikationen liefern und daher ihre statistische Energieverteilung zutreffend wiedergeben.

Aus den vorstehenden Versuchen lassen sich noch gewisse Folgerungen über die Umwandlungsgeschwindigkeit und die sie bedingenden Einflüsse ziehen; diese mögen, da sie dem Ziele dieser Arbeit ferner liegen, hier übergangen werden[27]).

Da die voranstehenden Messungen eine glänzende Bestätigung der Dennisonschen Theorie darstellen, so ergibt sich damit auch eine sichere Begründung der Fowlerschen Mischungsentropie bei der Berechnung der chemischen Konstanten des Wasserstoffes.

Mit den so sichergestellten Werten der statistisch berechneten chemischen Konstanten des Wasserstoffes sind auch alle die von Eucken und Fried gefundenen Unstimmigkeiten zwischen $^*\sum j_k$ und J_k bei einer Reihe von homogenen Gasgleichgewichten, an denen Wasserstoff beteiligt ist, weitgehend behoben[28]).

---

[27]) Sie finden sich in Z. f. phys. Chemie B. **4**, 1929, S. 155—157.

[28]) Siehe die Zusammenstellung in A. Eucken, Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten, Phys. ZS. **30**, 818, 1929.

B. Chemische Konstante und Dampfdruckkonstante des Stickoxyduls.

1. Einleitung.

Für die Berechnung der Dampfdruckkonstanten liegen aus früheren Messungen vor

1. einige Dampfdrucke des festen N_2O von Burell und Robertson[1]),
2. einige Dampfdrucke von Eucken und Donath[2]),
3. Verdampfungswärmen von Eucken und Donath[2]),
4. spezifische Wärmen des Kondensates oberhalb 80° abs. von Eucken und Hauck[3]).

Um die Dampfdruckkonstante des N_2O berechnen zu können, war zunächst erforderlich, die spezifischen Wärmen c_p bis herab zu den tiefsten Temperaturen zu messen.

2. Messung der spezifischen Wärmen.

a) Versuchsanordnung.

α) Kalorimeter und dessen Einbau.

Zur Ermittlung der spezifischen Wärme kam auch hier nur die Methode des Vakuumkalorimeters in Frage. Am besten eignet sich hierzu ein kleines Stahlgefäß, wie es z. B. von Eucken[4]) sowie Eucken und Hauck[5]) benutzt wurde. Dieses Material gestattet infolge seiner großen Festigkeit, die Masse des Gefäßes

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2482, 1916.
[2]) ZS. f. Phys. Chem. **124**, 181, 1926.
[3]) ZS. f. Phys. Chem. **134**, 161, 1926.
[4]) Verh. d. phys. Ges. XVII, 1, 4, 1916.
[5]) loc. cit.

geringzuhalten, so daß die Wärmekapazität des Leergefäßes im Verhältnis zu der des Inhaltes möglichst klein wird. Die bisher mit Außenheizung versehenen Kalorimeter zeigen im allgemeinen den Nachteil, daß sie oberhalb 100° abs. leicht zum Überheizen neigen. Infolge der meist nicht sehr großen und mit steigender Temperatur sinkenden Wärmeleitfähigkeit des Inhaltes tritt dann beim Heizen ein Energiestau an der Gefäßoberfläche auf, die beobachteten Temperaturgänge werden dann unregelmäßig und machen die Extrapolation auf die mittlere Heizzeit unsicher.

Deshalb wurde der Heizdraht in das Innere des Gefäßes gelegt, eine Anordnung, die von K. Clusius[6]) empfohlen ist.

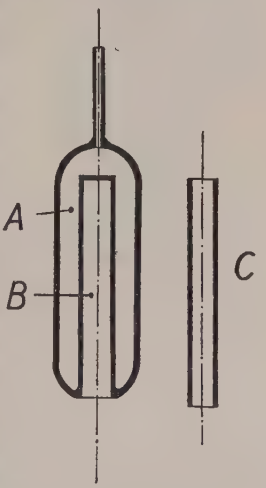


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt das Kalorimeter. Eine kleine Stahlbombe *A* ist unten aufgeschnitten, in die Öffnung ist konaxial ein am anderen Ende verschlossenes Stahlrohr *B* eingeschweißt. Ein zylindrischer Dorn *C*, der ohne Spiel in *B* passend hergestellt ist, trägt auf seiner Oberfläche eine kleine schraubengangartige Nut zur Aufnahme des Heizdrahtes. Nach Aufbringung des letzteren wurde das Innere von *B* mit Terpentinlack gefüllt, darauf *C* hineingeschoben und der überschüssige Lack durch das Innere von *C* abfließen gelassen. Das fertige Kalorimeter wog ca. 35 g und hatte ein verfügbares Volumen von 5 ccm.

Zum Einfüllen des Gases wurde eine Kapillare aus Contracid von 0,8 mm Außendurchmesser und 0,2 mm Wandstärke verwendet, welche die Vorteile geringer Wärmeleitfähigkeit mit großer Haltbarkeit vereinigt.

Das Kalorimeter wurde ähnlich wie dasjenige bei den Wasserstoffmessungen benutzte mit einem adiabatischen Mantel aus

---

[6]) ZS. f. phys. Chem. B. **3**, 49. 1929.

Messing umgeben, der oben eine kleine Bleifüllung trug; die Zuführungsdrähte für die Kalorimeterwicklungen waren mittels Woodschen Metalles in der auf S. 16 beschriebenen Weise mit dem Mantel in guten Wärmekontakt gebracht.

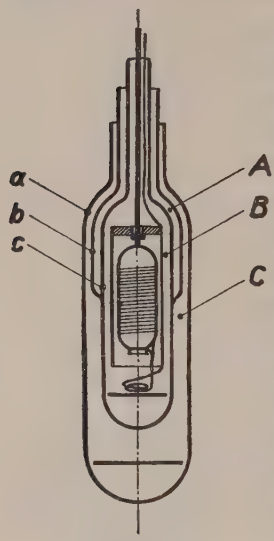


Fig. 8.

Kalorimeter und Mantel sind von einer Glasapparatur umgeben, die schematisch in Fig. 8 beschrieben ist. Sie besteht im wesentlichen aus drei ineinander geschobenen zylindrischen Gefäßen *a*, *b*, *c*, die (jedes für sich) evakuiert werden können. Der innerste Glasmantel *c* umschließt das Kalorimeter. Um dieses innere Gefäß schließt sich ein zweites *b*, mit diesem aus einem Stück gefertigt, an. Beide sind innerhalb des gemeinschaftlichen Raumes *A* versilbert. Das dritte, äußere ist ebenfalls in seiner oberen Hälfte versilbert. Zwei Glimmerscheiben dienen in derselben Weise wie S. 16 beschrieben, als Strahlungsschutz beim Zuschmelzen der Gefäße.

Das Ganze ist in einem Nernstschen Verflüssiger [7]) eingebaut, wobei das äußerste Gefäß unmittelbar in das zur Aufnahme des flüssigen Wasserstoffes bestimmte Vakuummantelgefäß des Verflüssigers eintaucht. Die Enden der Zuleitungsrohre zu den drei ineinander steckenden Glasgefäßen stehen mittels besonderer *T*-Stücke mit der auf S. 19 in Fig. 4 abgebildeten Vakuumapparatur in Verbindung.

Bei einem Versuche wurde zunächst Wasserstoff verflüssigt. Durch reinstes Helium, das durch vorherige mehrtägige Berührung mit aktiver Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft gereinigt worden war (Gefäß *G* der Apparatur Fig. 4), ist zwischen den einzelnen Mänteln der oben beschriebenen Glasapparatur thermischer Kontakt geschaffen, so daß sich während des Ver-

[7]) ZS. Elektrochem. **17**, 735, 1911.

flüssigens das gesamte Innere der Apparatur abkühlt. Nachdem die Abkühlung bis 20° abs. erfolgt ist und sich genügend Wasserstoff verflüssigt hat, wird der Zwischenmantel (Raum *A* Fig. 8) von außen mit Wasserstoff von 2—3 Atm. Druck beschickt, so daß dieser sich in demselben kondensiert. Danach wird das Helium in *C* abgepumpt, so daß das System gegen außen thermisch isoliert ist. Jetzt wird mit Hilfe von Pumpen großer Saugleistung (Gaedesche Dreistufenstrahlpumpe aus Stahl mit 2 Vorpumpen) der Wasserstoff im Zwischenmantel abgepumpt. Die Temperatur des Systems sinkt jetzt bis auf ca. 9,5° abs., was einem Dampfdruck des abgepumpten Wasserstoffes von ca. 0,2 mm Hg entspricht. Alsdann wird auch noch das Helium aus dem inneren Mantel abgepumpt und die Messung kann nach Erreichung von Hochvakuum beginnen.

β) Elektrische Heizvorrichtung.

Zum Heizen wurde ein dünner Konstantandraht von etwa 640 Ω Widerstand benutzt. Derselbe war in das Kalorimeter in der auf S. 31 beschriebenen Weise eingebaut. Im übrigen gilt das S. 17 Gesagte auch hier unverändert.

γ) Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung wurde ein außen auf das Kalorimeter unter Zwischenlage von dünnstem Seidenpapier gewickelter Bleidraht[8]) von ca. 0,03 mm Dicke verwandt, dessen Gesamtwiderstand bei 0° C etwa 607 Ω betrug. Die Widerstandsmessung geschah in der auf S. 18 geschilderten Weise. Bei jedem Versuch wurde durch Vergleichen mit dem Wasserstoffdampfdruckthermometer der Bleidraht in der Nähe von 20° abs. geeicht. Der Anschluß an die normale Temperaturskala wurde dann mit Hilfe der Matthießen-Nernstschen α-Regel hergestellt[9]).

---

[8]) Ein Platindraht kam wegen seines geringen Temperaturkoeffizienten unterhalb 40° abs. und seiner großen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen nicht in Frage.

[9]) α betrug bei der Leermessung $+1{,}445 \cdot 10^{-4}$, bei gefülltem Kalorimeter $-1{,}857 \cdot 10^{-4}$.

δ) Gasreinigung.

Das zur Messung gelangende N_2O wurde aus einer vorrätigen Bombe entnommen. Es wurde zunächst nacheinander durch eine saure Ferrosulfatlösung und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Nach Passieren eines Trockenturmes mit Phosphorpentoxyd wurde es über einen Quecksilberverschluß in eine evakuierte Destillationsapparatur eingeleitet. Hier wurde es in einem Destillationsgefäß 1, das von außen mit flüssiger Luft gekühlt war, kondensiert. Nachdem eine genügende Menge sich in diesem Gefäß niedergeschlagen hatte, wurde die Einfüllung unterbrochen und eine kapillare Verbindungsstelle zwischen Kondensationsgefäß mit Einfüllstelle abgeschmolzen. Hierauf wurde das Kondensat, indem die flüssige Luft des äußeren Bades durch eine Mischung von festem CO_2 mit Alkohol ersetzt wurde, zum Schmelzen gebracht. Durch vorübergehendes Öffnen eines Verbindungshahnes zur Vakuumapparatur wurde jetzt ca. $^1/_5$ des geschmolzenem N_2O abgepumpt, um auf diese Weise Luft und andere schwer kondensierbare Gase zu entfernen. Von der zurückbleibenden Menge wurde durch vorsichtiges Hinüberdestillieren in ein Gefäß 2 (ungefähr $^2/_3$ davon) abgetrennt. Die Destillation geschah in der Weise, daß das Gefäß 2 in eine CO_2-Alkoholkältemischung tauchte, die durch Einleiten von Wasserstoffgas um einige Grad kälter gehalten wurde als die des Gefäßes 1[10]). Nach vollendeter Destillation wurde eine geeignete Verbindungsstelle zwischen beiden Gefäßen abgeschmolzen. Der in Gefäß 1 zurückbleibende Rest wurde nicht verwendet. Das Destillationsprodukt erwies sich als eine völlig klare, wasserhelle Flüssigkeit.

Für die Einfüllung in das Kalorimeter machte sich wegen des großen Reibungswiderstandes der engen Kapillare eine solche unter erhöhtem Druck notwendig. Ein Kupferrohr, das mit Picein in die Glasapparatur eingekittet war, führte über ein Hochdrucknadelventil zu einem stählernen Destillationsgefäß[11]), das seiner-

[10]) ca. -90^0 C Badtemperatur.

[11]) Eine Skizze der Einfüllapparatur konnte aus Gründen der Platzersparnis nicht mit aufgenommen werden.

seits mit einem Hochdruckfedermanometer, sowie über ein zweites Nadelventil mit der Kapillare des Kalorimeters, durch ein drittes Nadelventil mit der Vakuumapparatur in Verbindung stand. Es wurde nun zunächst durch Öffnen des Ventiles 3 und 2 die gesamte Hochdruckapparatur einschließlich Kalorimeter evakuiert. Alsdann wurde Ventil 3 geschlossen, Ventil 1 geöffnet und das Stahlgefäß durch Eintauchung in flüssige Luft gekühlt, sowie die Kältemischung unter dem Glasdestillationsgefäß entfernt. Das Stickoxydul kondensierte hierauf rasch in das Stahlgefäß. Danach wurde Ventil 1 geschlossen, die flüssige Luft unter dem Stahlgefäß entfernt und die Kalorimeterapparatur in flüssige Luft getaucht. Das N_2O kondensierte jetzt langsam in das Kalorimeter. Wenn der Druck vor der Kapillare infolge zu raschen Verdampfens in dem Stahlgefäß über 15 Atm. stieg, wurde durch vorsichtiges zeitweises Eintauchen in flüssige Luft derselbe leicht wieder zum Sinken gebracht, es konnte so der ganze Destillationsvorgang bequem reguliert werden. Nach ca. 1 Stunde war das Kalorimeter gefüllt.

b) Ergebnisse.

α) Genauigkeit.

Bei einer Einzelmessung müssen folgende Handlungen vorgenommen werden: Gangbeobachtung der Vorperiode[12]), Heizung, Gangbeobachtung der Nachperiode. Die Regelmäßigkeit der Gänge war im allgemeinen gut, so daß eine einfache lineare Extrapolation auf die Mitte der Heizzeit genügte. Bei den tiefsten Temperaturen betrug die Gangextrapolation etwa 7%, bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes etwa 4%, oberhalb 40° abs. etwa 2% der Temperaturdifferenz. Wegen der Gleichmäßig-

[12]) Die Gangbeobachtungen geschahen bis etwa 20° herab aller halben Minuten, bei tieferen Temperaturen aller viertel Minuten. Um in diesen kurzen Zeitabständen die Ablesung zu erleichtern, wurde eine Taschenuhr im Nullpunkt der Skala des Spiegelgalvanometers befestigt. Es konnte dann gleichzeitig im Fernrohr die Zeit abgelesen und eingetretene Widerstandsgleichheit beobachtet werden.

keit der Gänge kann angenommen werden, daß die Unsicherheit der Gangkorrektion nicht über ca. 5% betragen dürfte. Der prozentuale Fehler der absoluten Temperatur und der Temperaturdifferenzen dürfte bei den tiefsten Punkten bis zur Temperatur der flüssigen Luft 1% nicht übersteigen, oberhalb derselben aber wesentlich geringer sein.

Die Unsicherheit der Energiemessung beträgt bei den kleinen Heizzeiten (bis zu 10 Sek.) etwa 0,3%, für größere etwa 0,05 bis 0,03%.

Die Mengenbestimmung des Gases wurde wie bei den Wasserstoffmessungen ausgeführt. Jedoch mußte hier die Abweichung vom idealen Gaszustand berücksichtigt werden[13]). Die Mengenbestimmung ist auf etwa 0,2% genau anzusehen. Der Gesamtfehler der Messungen dürfte nach vorstehendem bei vorsichtiger Schätzung bei den tiefsten Temperaturen höchstens etwa 3%, bei den Temperaturen in der Umgebung der flüssigen Luft etwa $^1/_2$%, in der Nähe von 20—30° abs. etwa 1—$1^1/_2$% betragen. Dabei ist natürlich möglich, daß in einzelnen Fällen (plötzliche Abgabe von adsorbiertem Gas der Kalorimeterwände beim Heizen u. dgl.) die Gangbeobachtungen etwas gefälscht werden können, so daß einzelne Punkte mit etwas größeren Ungenauigkeiten behaftet sein dürften. Jedenfalls spricht aber die tatsächlich beobachtete Streuung der einzelnen Meßpunkte für die obige Annahme.

---

[13]) Die Korrektur betrug 4,66% der gemessenen Menge.

Tabelle 10.
Wärmekapazität des Leergefäßes. Messung vom 17. bis 18. Oktober 1929.

T (Grad abs.)	C (cal/Grad)	T (Grad abs.)	C (cal/Grad)
11,68	0,0190	84,64	1,4038
12,55	0,0211	90,14	1,5416
12,76	0,0224	95,16	1,6509
14,70	0,0245	100,86	1,7719
15,35	0,0285	106,24	1,8862
18,05	0,0383	112,07	2,0193
18,96	0,0428	119,11	2,1346
20,80	0,0513	125,14	2,2372
21,64	0,0577	130,42	2,3172
23,84	0,0709	135,73	2,3866
27,40	0,1035	141,61	2,4655
31,91	0,1551	146,99	2,5399
36,57	0,2324	152,45	2,5988
40,86	0,3150	158,17	2,6579
42,15	0,3410	163,88	2,7382
45,10	0,4075	171,88	2,8011
48,51	0,4835	177,50	2,8566
52,81	0,5883	183,15	2,9082
56,96	0,7045	189,06	2,9636
61,40	0,8160	195,44	3,0101
72,83	1,1210	201,14	3,0665
79,31	1,2838		

Diese Werte wurden in großem Maßstabe auf Millimeterpapier aufgetragen und durch Ziehen einer möglichst stetigen, die geringen Streuungen ausgleichenden Kurve graphisch dargestellt.

β) Zahlenwerte.

Die Messung der spezifischen Wärme[14]) des mit 0,2042 Mol gefüllten Kalorimeters ergab die folgenden Werte (Spalte 2 der nachfolgenden Tabelle). Bei den zugehörigen Temperaturen (Spalte 1) wurde in der oben erwähnten Kurve die Wärmekapazität des Leergefäßes graphisch ermittelt (Spalte 3). Durch Bildung der Differenzen und Division durch die Molzahl wurde die spezifische Wärme des Stickoxyduls in der Spalte 5 von Tabelle 11 berechnet.

[14]) Die Durchführung einer Messung mit Substanz erforderte eine ununterbrochene Tätigkeit von mindestens ca. 36 Stunden, die einer Leermessung eine solche von mindestens ca. 32 Stunden.

Tabelle 11[15]).

0,2042 Mole. Messung vom 22. bis 23. Oktober 1924.

T (Grad abs.)	C (gefüllt) (cal./Grad)	C (leer) (cal./Grad)	ΔC (cal./Grad)	c_p (cal./Mol, Grad)	$c_p = a\,T^3$ berechnet nach Debye
10,41	0,0675	0,0160	0,0515	0,252	0,255
11,70	0,0895	0,0180	0,0715	0,350	0,354
12,22	0,1048	0,0200	0,0848	0,415	0,415
14,53	0,1624	0,0240	0,1384	0,678	0,695
15,50	0,1905	0,0265	0,1640	0,803	0,846
16,93	0,2359	0,0310	0,2049	1,004	1,103
17,22	0,2476	0,0320	0,2156	1,056	1,160
18,07	0,2720	0,0350	0,2370	1,160	1,341
19,49	0,3323	0,0420	0,2903	1,421	
20,28	0,3633	0,0475	0,3158	1,546	
20,78	0,3867	0,0505	0,3362	1,646	
23,30	0,5018	0,0680	0,4338	2,123	
26,36	0,6618	0,0925	0,5693	2,788	
29,87	0,8422	0,1350	0,7072	3,463	
33,75	1,0451	0,1840	0,8611	4,218	
37,21	1,2167	0,2435	0,9732	4,766	
40,66	1,4084	0,3105	1,0979	5,377	
44,36	1,5995	0,3885	1,2110	5,927	
57,05	2,1905	0,7000	1,4905	7,300	
60,80	2,3819	0,8000	1,5819	7,745	
65,32	2,5671	0,9210	1,6461	8,060	
70,00	2,7566	1,0465	1,7101	8,375	
74,92	2,9543	1,1710	1,7833	8,732	
80,49	3,1434	1,3100	1,8334	8,972	
86,10	3,3237	1,4475	1,8782	9,195	
91,57	3,5013	1,5745	1,9268	9,435	
97,11	3,6674	1,6945	1,9729	9,653	
102,66	3,8580	1,8115	2,0465	10,015	
108,32	4,0206	1,9265	2,0941	10,250	
114,05	4,1700	2,0385	2,1325	10,440	
119,96	4,3438	2,1490	2,1948	10,745	
126,01	4,5252	2,2500	2,2752	11,140	
132,43	4,6819	2,3430	2,3389	11,450	
138,87	4,8214	2,4285	2,3929	11,715	
145,43	4,9852	2,5115	2,4737	12,110	
151,65	5,1263	2,5875	2,5388	12,430	
158,33	5,2921	2,6630	2,6291	12,865	
164,71	5,4285	2,7305	2,6980	13,220	
171,19	5,5930	2,7865	2,8065	13,740	
177,56	5,7262	2,8560	2,8702	14,060	

[15]) Der Schmelzpunkt der Substanz wurde zu 182,36° abs. gefunden.

c) Besprechung der Ergebnisse.

Wie die vorstehende Tabelle ergibt und noch deutlicher die Figur 9 zeigt, haben die spezifischen Wärmen einen regelmäßigen Verlauf. Insbesondere ist in Tabelle 11 für die ersten 8 Punkte eine Spalte der nach dem T^3-Gesetz Debyes berechneten c_p-Werte angefügt. Dabei wurde für den Punkt $T = 12{,}22^0$, $c_p = 0{,}415$ cal/Mol, Grad völlige Übereinstimmung mit den ge-

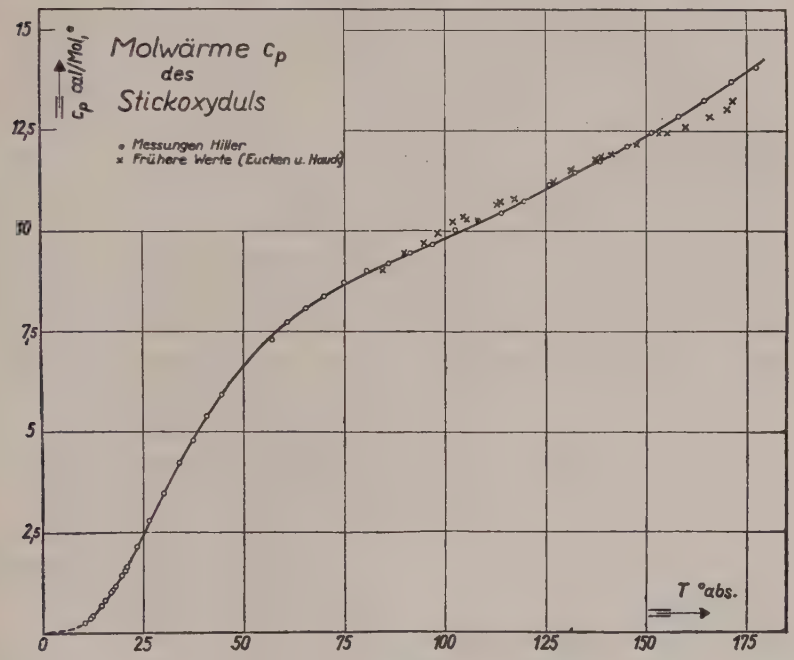


Fig. 9.

fundenen Werten angenommen. Es zeigt sich dann, daß bis in die Gegend von 14° abs. hierauf das T^3-Gesetz durch die gefundenen Werte hinreichend genau dargestellt wird. Merkwürdig dabei ist, daß die sie darstellende Kurve von etwa 95° an nach oben leicht durchgebogen ist. In dem Gebiet von etwa 80° an aufwärts sind zum Vergleich die von Eucken und Hauck[16])

[16]) Eucken und Hauck l. c.

gemessenen Punkte eingetragen. Es zeigt sich, daß in der Gegend von 90° und von 140° eine gute Übereinstimmung vorhanden ist, in dem dazwischen liegenden Gebiete weichen die letzteren bis ca. 2% nach oben ab. Dagegen verlaufen sie über 140° bis ungefähr 3% unter demselben. Es läßt sich schwer eine Begründung finden, die eine vollständige Aufklärung dieser Diskrepanzen bringen könnte.

Die vorliegenden Messungen wurden zweimal sorgfältig ausgeführt. Das erste Mal waren die Werte allerdings etwas durch einen unvorhergesehenen Fehler entstellt, so daß sie hier nicht mit aufgenommen werden konnten[17]). Es zeigte sich aber bei dieser Messung der eben geschilderte charakteristische Verlauf der c_p-Kurve gleichfalls. Da bei den ersten Messungen der genannte Fehler rechnerisch nicht vollständig eliminiert werden konnte, so wurde vermutet, daß der außergewöhnliche Verlauf der spezifischen Wärme hauptsächlich diesem experimentellen Fehler zuzuschreiben sei. Deshalb wurden die Messungen noch einmal wiederholt. Um nun sicher zu sein, daß irgendein unbekannter Fehler in der Apparatur die Ergebnisse der Messung nicht noch einmal in ähnlicher Weise entstellen könnte, wurde ein neues Kalorimeter angefertigt (aus Stahl, das erste bestand aus Kupfer und hatte eine etwas größere Wärmekapazität).

Weiterhin wurde die elektrische Meßvorrichtung eingehend geprüft, der Meßwiderstand für den Heizstrom wurde durch

---

[17]) Infolge nicht ganz sorgfältigen Alterns des Temperaturmeßdrahtes nach Aufwickeln auf das Kalorimeter zeigte derselbe im Laufe der Zeit eine ziemlich große Änderung seines Nullwiderstandes. Da vor und nach jeder Messung eine Kontrolle desselben vorgenommen worden war, konnten diese Widerstandsänderungen aus dem zeitlichen Verlauf dieser Kontrollmessungen einigermaßen berücksichtigt werden. Der auf das neue Kalorimeter aufgewickelte Bleidraht wurde sehr ausgiebig durch mehrfaches, tagelanges Erhitzen im Trockenschrank auf ca. 100° C und nach dem Einbau in die Apparatur durch wiederholtes Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft gealtert. Es zeigte sich dann, daß der Nullwiderstand praktisch konstant blieb (während der Leermessung änderte er sich von 607,38 Ω auf 607,51 Ω, bei der Messung mit N_2O änderte er sich überhaupt nicht).

Vergleichen mit einem Wolffschen Präzisionswiderstand geeicht, das verwendete Normalelement durch Abkompensieren mit anderen Normalelementen des Institutes verglichen. Es konnte keine Unregelmäßigkeit festgestellt werden.

Somit dürfte den gemessenen Werten der spezifischen Wärmen des festen Stickoxyduls eine hohe Wahrscheinlichkeit ihrer Realität zugesprochen werden können [18]).

3. Berechnung der Dampfdruckkonstanten.

a) Methode der Berechnung.

Die Berechnung der Dampfdruckkonstanten einer Substanz geschieht gewöhnlich in der Weise, daß man aus Gleichung (3) S. 4 bei gemessenen Dampfdrucken und spezifischen Wärmen (unter Berücksichtigung evtl. noch nötiger Korrektionsglieder für die Abweichung der Zustandsgleichung von der für ideale Gase) l_0 und j_P als einzige noch Unbekannte berechnet. Theoretisch würden also zwei Punkte genügen, um diese Berechnung durchführen zu können. Um nun möglichst alle gemessenen Werte der Dampfdruckkurve berücksichtigen zu können, stellt man mittels Gleichung (3) eine der Anzahl dieser Meßpunkte entsprechende Zahl Gleichungen her, die alle die Form $\frac{l_0}{4{,}573} + j_P$ haben, und bestimmt dann l_0 und j_P mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate.

Da vom Stickoxydul nur ganz wenige zuverlässige Dampfdrucke bekannt sind, ist dieses Verfahren hier nicht angängig. Sind nun, wie es hier der Fall ist, von der Substanz einige sorgfältig gemessene Verdampfungswärmen bestimmt worden,

---

[18]) Vielleicht liegt die Ursache der Abweichungen zwischen den Werten von Eucken und Hauck und den vorliegenden daran, daß diese Autoren, deren Meßpunkte an und für sich etwas mehr streuen als die letzteren, eine Molmenge von nur 0,076 Mole zur Messung verwandten, während die Substanzmenge bei den vorliegenden Messungen 0,2042 Mole betrug. Auch dürfte bei den ersteren das dargestellte Stickoxydul von Verunreinigungen (höheren Stickoxyden) nicht ganz frei gewesen sein.

so empfiehlt sich das folgende Verfahren, was zudem noch den Vorzug größerer Einfachheit besitzt.

Führt man nämlich in Gleichung (3) S. 4 statt der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt l_0 diejenige l bei der Temperatur T ein, so folgt nach einigen leichten Umformungen und Auflösung der Gleichung nach j_P:

$$j_P = \log p + \frac{l}{4{,}573\,T} - \frac{c_{p0}}{4{,}573} - \frac{c_{p0}\log T}{1{,}986} + \frac{1}{4{,}573}\,[s_T - s_T'],$$

wobei $s_T = \int_0^T \frac{d\,i_{\text{cond}}}{T} = \int_0^T \frac{c_{p\,\text{cond}}}{T}\,dT$; $s_T' = \int_0^T \frac{d\,i_s}{T} = \int_0^T \frac{c_s\,dT}{T}$ ist.

Das erste Integral kann aus den gemessenen spezifischen Wärmen des Kondensates berechnet werden. Zu diesem Zwecke wurde aus der in Fig. 9 dargestellten ausgeglichenen c_p-Kurve, die in großem Maßstabe auf Millimeterpapier noch einmal besonders herausgezeichnet war, der Verlauf $c_{p\,\text{cond}}$ von ° zu ° abgelesen und in eine, hier nicht wiedergegebene Tabelle eingetragen. Dabei wurde die Kurve in das Gebiet von 10° abs. abwärts nach dem T^3-Gesetz von Debye unter Annahme $c_p = \sim c_v$ in diesem Gebiet extrapoliert. Die Ausführung der Integration geschah numerisch in der erwähnten Tabelle.

Die N_2O-Molekel ist als eine gestreckte (quasi-zweiatomige) anzusehen: $N - O - N$; man hat also für den temperaturunabhängigen Anteil c_{p0} der spezifischen Wärme des Gases zu setzen (5 Freiheitsgrade):

$$c_{p0} = c_{v0} + R = \frac{5}{2}\,R + R = \frac{7}{2}\,R.$$

Ferner für die gesamte spezifische Wärme desselben:

$$c_p = c_{p_0} + c_s = \frac{7}{2}\,R + c_s.$$

Die Schwingungswärme c_s läßt sich genügend genau durch einen linearen Oszillator darstellen. Für diesen gilt nach Planck-Einstein:

$$c_s = \Psi\left(\frac{\Theta}{T}\right) = R \cdot \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2},$$

worin Θ die „charakteristische Temperatur" bedeutet, $\Theta = \frac{h}{k} \cdot \nu$ (ν = Frequenz der Schwingung).

Durch Integration folgen hieraus die Beziehungen:

$$i_s = \int_0^T c_s \, dT = R\,T \frac{\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}$$

und

$$\varphi_s = \int_0^T \frac{i_s \, dT}{T^2} = R\left[\frac{\Theta}{T} - \ln\left(e^{-\frac{\Theta}{T}} - 1\right)\right],$$

damit ergibt sich für die Größe s_T'

$$s_T' = \int_0^T \frac{c_s}{T} dT = \int_0^T \frac{d i_s}{T} = \frac{i_s}{T} + \int_0^T \frac{i_s \, dT}{T^2} = \frac{i_s}{T} + \varphi_s .$$

Für $\frac{i_s}{T}$ und φ_s findet man in der Literatur ausgerechnete Tabellen vor[19]).

Die möglichen Schwingungen innerhalb der Stickoxydul-Molekel sind: Schwingung des Zentralatoms senkrecht zur Molekülachse (zwei unabhängige Richtungen) mit $\Theta_1 = 840$; symmetrische Schwingung der Außenatome nach dem Zentralatom zu mit $\Theta_2 = 1920$ und unsymmetrische Schwingung des Zentralatoms und der beiden Außenatome gegeneinander mit $\Theta = 3200$[20]).

---

[19]) z. B. in Nernst, Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes, wo $\frac{i_s}{T}$ durch $\frac{E}{T}$ und φ_s durch $\frac{F}{T}$ bezeichnet ist; außerdem müssen die dortigen Werte noch durch 3 dividiert werden.

[20]) A. Eucken und K. v. Lüde, Spezifische Wärmen der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen, Z. f. phys. Chem. Bd. 5 S. 439—441.

Es ist also

$$c_s = 2\,\Psi\left(\frac{840}{T}\right) + \Psi\left(\frac{1920}{T}\right) + \Psi\left(\frac{3200}{T}\right).$$

Die beiden letzten Glieder der rechten Seite werden sehr klein, so daß nur das erste Glied ins Gewicht fällt.

$$c_s = \sim 2 \cdot \Psi\left(\frac{840}{T}\right).$$

Die von Eucken und Donath[21]) gemessenen Verdampfungswärmen betragen 5822 cal. bei $T = 135{,}5^0$ und 5695 cal. bei $T = 160{,}0^0$. Von denselben Autoren wurden auch einige Dampfdrucke gemessen[22]); zwei den obigen Temperaturen besonders naheliegende Werte sind hiernach $p = 3{,}64$ bei $T = 136{,}9^0$[23]) und 72,2 mm Hg bei $159{,}4^0$.

Da die Verdampfungswärmen sich innerhalb nicht zu weiter Grenzen ziemlich linear ändern, so ist es am vorteilhaftesten, wenn man dieselben mit Hilfe der Beziehung[24])

$$l_{T+\Delta T} = l_T + \left(\frac{dl}{dT}\right)\Delta T$$

auf die Temperaturen der gemessenen Dampfdrucke extrapoliert. Das ergibt im vorliegenden Falle mit $\frac{dl}{dT} = -5{,}2$ cal/Mol, ^{0}:

$$l_1' = 5815 \text{ cal/Mol bzw. } l_2' = 5698 \text{ cal/Mol.}$$

Die Berechnung von j_P ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

[21]) ZS. f. phys. Chemie 124, 181, 1926.

[22]) l. c. S. 190.

[23]) Der der Temperatur $135{,}5^0$ noch näher liegende Wert $p = 2{,}8$ mm Hg $T = 135{,}0$ wurde nicht verwendet, da bei einer Darstellung sämtlicher vorhandenen Dampfdrucke durch eine Näherungsformel dieser besonders starke Abweichungen zeigte, während die anderen gemessenen Dampfdrucke einschließlich der Werte von Burell und Robertson ziemlich befriedigend dargestellt werden konnten.

[24]) Diese folgt durch Entwickeln der als regulär vorausgesetzten Funktion l an der Stelle T in eine Taylorsche Reihe und Abbrechen derselben nach dem linearen Gliede.

b) Zahlenwerte.

T (Grad abs.)	136,9	159,4
p mm Hg	3,64	72,3
l cal/Mol	5815	5698
$\log p$	0,56110	1,85914
$\frac{l}{4{,}573 \cdot T}$	9,28849	7,81687
$\frac{1}{4{,}573}\int_0^T \frac{d\,i_{\text{cond}}}{T}$ [25]	2,90311	3,31060
$\frac{c_{p_0}}{1{,}986} \log T$	7,47633	7,70761
$\frac{c_{p_0}}{4{,}573}$	1,51979	1,51979
$\frac{\Theta}{T}$	6,13	5,24
$\frac{i_s}{T}$	0,0532	0,1080
φ_s	0,0067	0,0195
s_T'	0,0599	0,1275
$\frac{1}{4{,}573} \cdot s_T'$	0,0131	0,0279
$\log 760$ [26]	2,88081	2,88081
j_P	0,863	0,851

Im Mittel ergibt sich hieraus

$$j_P = +\,0{,}857.$$

Für j_k folgt aus der statistischen Formel mit $g = 1$, $s = 2$, $I = 52{,}0 \cdot 10^{-40}$

$$j_k = +\,0{,}695.$$

c) Besprechung des Ergebnisses.

Nach Eucken und Donath beträgt die Unsicherheit bei der Ermittlung der Verdampfungswärme ca. $\pm 0{,}1\,\%$ derselben.

[25]) Aus der auf S. 42 erwähnten Tabelle.

[26]) Wegen Umrechnung von mm Hg auf at.

Für das von den spezifischen Wärmen des Kondensates abhängige Integral $\int_0^T \frac{c_{p\,\mathrm{cond}}}{T}\,dT$ dürfte, da im Mittel die Unsicherheit von c_p nach den Betrachtungen auf S. 36 etwa $^1/_2$—2 $^0/_0$ beträgt, bei der Integration aber die etwas größeren prozentualen Unsicherheiten bei tiefen Temperaturen wegen der Division durch T etwas begünstigt werden, der Fehler etwa $1^1/_2{}^0/_0$ betragen. Hierzu kommt noch eine Unsicherheit der Dampfdrucke.

Im ganzen darf man wohl nach vorstehendem annehmen, daß die Dampfdruckkonstante mit einer Genauigkeit von zirka 7 Einheiten der zweiten Dezimale richtig bestimmt wurde, also

$$j_P = +\,0{,}857 \pm 0{,}07.$$

Der Unterschied zwischen j_P und j_k überschreitet die ermittelten Fehlergrenzen erheblich. Man wird wohl hier kaum annehmen dürfen, daß sich N_2O bei tiefen Temperaturen im Nernstschen Zustande befindet. Eine Erklärung durch statistische Betrachtungen kann vorläufig noch nicht gegeben werden.

Zusammenfassung.

Im ersten Teil (Abschnitt A) dieser Arbeit wurde durch Messung der spezifischen Wärmen des Wasserstoffes der Nachweis erbracht, daß derselbe aus zwei in ihren Kerneigenschaften verschiedenen Molekülarten besteht: Para- und Orthowasserstoff. Dieser experimentelle Befund lieferte den Beweis für die Richtigkeit der von Fowler angegebenen Mischungsentropie bei der statistischen Berechnung der chemischen Konstanten des Wasserstoffes. Damit konnten die von Eucken und Fried gefundenen Unstimmigkeiten zwischen $^{*}\sum j_k$ und J_k bei einer Reihe von gut untersuchten chemischen Gleichgewichten, an denen Wasserstoff beteiligt ist, geklärt werden.

Im zweiten Teil (Abschnitt B) wurde durch Messung der spezifischen Wärme des Stickoxyduls die Möglichkeit zu einer Berechnung der Dampfdruckkonstanten desselben gegeben. Unter Verwendung von Verdampfungswärmen und Dampfdrucken nach Eucken und Donath wurde die Dampfdruckkonstante zu

$$j_P = +0{,}857 \pm 0{,}07$$

bestimmt. Die statistische Berechnung der chemischen Konstanten ergab

$$j_k = +0{,}695.$$

Der Unterschied übersteigt bei weitem die angegebenen Fehlergrenzen, so daß aller Wahrscheinlichkeit nach N_2O sich bei tiefen Temperaturen nicht im Nernstschen Zustande befinden, sondern eine „eingefrorene Phase“ darstellen dürfte.

Literatur.

1. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, III. Bd. 1. Hälfte: Termodynamik, Braunschweig 1926.
2. — Lehrbuch der Physik, III. Bd. 2. Hälfte: Kinet. Theorie der Wärme, Braunschweig 1925.
3. Eucken, A., Energie- u. Wärmeinhalt, Handb. d. Experimentalphysik Bd. VIII, Leipzig 1929.
4. — Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930.
5. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Berlin u. Leipzig 1927.
6. — Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1923.
7. Sackur-Simson, Lehrbuch der Thermodynamik, Berlin 1928.
8. Lewis-Randall, Thermodynamik, deutsch v. Redlich, Wien 1927.
9. Schottky, Ulich u. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929.
10. Schaefer, Cl., Einführung in die theor. Physik Bd. 2, Berlin u. Leipzig 1929.
11. Eucken-Suhrmann, Phys.-chemische Praktikumsaufgaben, Leipzig 1928.
12. Jeans, Dynamische Theorie der Gase, Braunschweig 1926.
13. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart 1912.
14. Cederberg, Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, Upsala 1916.
15. Nernst, Theor. und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.
16. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924.
17. — Atombau und Spektrallinien, Wellenmech. Ergänzungsband, Braunschweig 1929.
18. Haas, A., Materiewellen und Quantenmechanik, Leipzig 1928.
19. Schrödinger, Abhandl. zur Wellenmechanik, Leipzig 1928.
20. Götz, Physik und Technik des Hochvakuums, Braunschweig 1926.
21. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, Leipzig 1923.
22. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1923, Ergänzungsband 1927.
23. Dennison, Proc. Roy. Soc. London, A. 115, 485, 1927.

24. Eucken, A., Berliner Berichte 1912, 179.
25. — Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1. 4. 1916.
26. — ZS. f. techn. Physik 7, 181, 1926.
27. Eucken und Fried, ZS. f. Physik 29, 36, 1924.
28. Eucken, Karwat und Fried, ZS. f. Physik 29, 1, 1924.
29. Eucken und Donath, ZS. f. Phys. Chemie 124, 181, 1926.
30. Eucken und Hauck, ZS. f. Phys. Chemie 134, 161, 1926.
31. Clusius, ZS. f. Phys. Chemie B, 3, 41, 1929.
32. Hund, ZS. f. Physik 44, 834, 1927.
33. Hori, ZS. f. Physik 44, 834, 1927.
34. Heisenberg, ZS. f. Physik 41, 264, 1927.
35. Eucken und v. Lüde, ZS. f. phys. Chemie B, 5, 413, 1929.
36. Eucken, Phys. ZS. 30, 818, 1929.
37. Reiche, Annalen der Physik 39, 444, 1926.
38. Gibson und Heitler, ZS. f. Phys. 49, 465, 1928.
39. Fowler, Proc. Roy. Soc. A. 118, 52, 1928.
40. Nernst, ZS. f. Elektrochemie 17, 735, 1911.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt.

Ich gestatte mir hiermit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eucken, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes, förderndes Interesse an ihrem Fortgange und ihren Ergebnissen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herzlichen Dank schulde ich auch Herrn Dr.-Ing. K. Clusius für manche wertvollen Ratschläge und für seine tätige Unterstützung bei den Messungen unterhalb 30° abs.

Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die diese Arbeit durch Gewährung eines Forschungsstipendiums weitgehend unterstützt hat, zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Geboren am 5. Februar 1894 zu Leisnig (Sachsen) als Sohn des Eisengießereibesitzers Emil Hiller, besuchte ich nach genossenem Elementarunterricht von Ostern 1904 bis Ostern 1910 die Realschule meiner Vaterstadt. Hierauf folgte eine 18monatige Praktikantentätigkeit in einer Maschinenfabrik.

Von Michaelis 1911 bis Ostern 1915 gehörte ich der Königl. Gewerbe-Akademie Chemnitz an (das letzte Vierteljahr davon in Heeresdiensten) und erwarb dort Osten 1915 das Reifezeugnis. Ich nahm am Feldzuge bei mehreren Infanterie-Regimentern teil, wurde zweimal leicht verwundet und kam im September 1918 in französische Kriegsgefangenschaft, aus der ich erst Februar 1920 zurückkehren konnte.

Ab Ostern 1920 studierte ich an der mechanischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden. Nach bestandenem Diplom-Examen war ich (September bis Ende Dezember 1924) mit wissenschaftlichen Arbeiten für Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Mollier, Dresden, beschäftigt. Seit 1. November 1924 bin ich verheiratet.

Vom 1. Januar 1925 ab stand ich als Ingenieur in den Diensten der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, Werk Augsburg.

Am 1. Dezember 1927 vertauschte ich diese Stellung mit einer ähnlichen bei den Linke-Hofmann-Werken, Breslau.

Am 1. Mai 1928 übernahm ich im Institut für physikalische Chemie von Prof. Dr. A. Eucken an der Breslauer Technischen Hochschule die Durchführung der vorliegenden Arbeit als Stipendiat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.